



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional - CTDR

Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira-DTS



TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

AVALIAÇÃO DA ACIDEZ DE ÓLEO RESIDUAL NO RENDIMENTO DO BIODIESEL

Hildean Cosme da Silva

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Angela Lucínia
Urtiga Vasconcelos

João Pessoa - PB

Novembro de 2017



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional - CTDR

Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira – DTS



AVALIAÇÃO DA ACIDEZ DO ÓLEO RESIDUAL NO RENDIMENTO DO BIODIESEL

Hildean Cosme da Silva

Trabalho de Conclusão do Curso de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira no Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para a Graduação de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira.

**Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ângela Lucínia
Urtiga Vasconcelos**

João pessoa - PB

Novembro de 2017

S586a Silva, Hildean Cosme da.

Avaliação da acidez do óleo residual no rendimento do biodiesel. [recurso eletrônico] / Hildean Cosme da Silva. -- 2017.

29 p.; il.; color. + CD.

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Orientador: Prof. Dra. Ângela Lucínia Urtiga Vasconcelos..

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação - Tecnologia em Produção Sucroalcooleira) – CTDR/UFPB.

1. Biodiesel. 2. Transesterificação. 3. Óleo de fritura. I. Vasconcelos, Ângela Lucínia Urtiga. II. Universidade Federal da Paraíba. III. Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional. IV. Título.

CDU: 662.756.3(043)

HILDEAN COSME DA SILVA

**AVALIAÇÃO DA ACIDEZ DO ÓLEO RESIDUAL NO
RENDIMENTO DO BIODIESEL**

TCC aprovado em 28/11/2017 como requisito para a conclusão do curso de tecnologia em produção sucroalcooleira da Universidade Federal da Paraíba.

BANCA EXAMINADORA:

Angela Luciníia U. Vasconcelos

Prof.ª Dr.ª Angela Luciníia Urtiga Vasconcelos

Marcelo Teixeira Leite

Prof.º Dr.º Marcelo Teixeira Leite

Solange Maria de Vasconcelos

Prof.º Dr.ª Solange Maria de Vasconcelos

DEDICATÓRIA

Primeiramente ao nosso Deus que permitiu que esse trabalho fosse concluído;

Aos meus pais por todo o incentivo e confiança;

À Prof.^a Dra. Ângela Lucínia pela dedicação, pela paciência e apoio no desenvolvimento do projeto;

Aos técnicos do laboratório pela colaboração e disponibilidade;

Aos professores que compõem a banca examinadora pela disposição e atenção.

RESUMO

Desde meados do século XX o mundo tem se preocupado com a escassez de combustíveis derivados do petróleo e, a partir da crise de 1970 vários países se conscientizaram no sentido de desenvolver formas de obter um combustível alternativo e uma das formas foi usando matéria prima de origem vegetal e animal. O Biodiesel surgiu com uma grande expectativa de viabilidade do ponto de vista econômico e ambiental. O biodiesel pode ser definido como um mono alquilester de ácidos graxos derivado de fontes renováveis como o exemplo do óleo de soja bastante usado comercialmente. Este trabalho tem como objetivo a obtenção do biodiesel a partir do óleo residual de fritura por meio da transesterificação alcalina e avaliar a influência da acidez do óleo residual de fritura no rendimento do Biodiesel, Testando a rota metílica no rendimento produtivo de misturas de diferentes concentrações de óleo de soja *in natura* e óleo utilizado em frituras. O biodiesel de misturas fracionadas de óleo virgem e óleo de fritura apresentaram valores entre 0,27 e 0,52 indicando um aumento da acidez na medida que a proporção do óleo de fritura aumentava em cada amostra. Foi observado também um rendimento decrescente de 95,57% a 89,36% à medida que a acidez aumentava. Além disso, devido a matéria prima não ter passado por tratamentos prévios nem procedimentos de lavagem, o que contribuiu para quantidade elevada de ácidos graxos livres. Entretanto pode-se afirmar que mesmo com esses fatores citados é viável o uso da matéria prima desde que haja uma filtragem para remoção de material particulado.

Palavras-chave: Biodiesel; transesterificação; acidez, óleo de fritura.

ABSTRACT

Since the mid-twentieth century the world has been concerned about the shortage of fuels derived from oil, with the crisis of 1970 several countries were made aware of developing ways to obtain an alternative fuel and one of the forms

was using raw material of vegetable origin and animal. Biodiesel emerged with a great expectation of viability from the economic and environmental point of view. Biodiesel can be defined as a monoester ester of fatty acids derived from renewable sources as the example of commercially used soybean oil. The objective of this work is to obtain biodiesel from the frying residual oil by means of alkaline transesterification and to evaluate the influence of the acidity of the frying residual oil on the Biodiesel yield, Testing the methyl route in the productive yield of mixtures of different concentrations of in natura soya oil and oil used in frying. Biodiesel from a fractional mixture of virgin oil and frying oil despite the high acidity showed a decreasing yield as the acidity increased. In addition, due to the raw material not having undergone previous treatments or washing procedures, which contributed to high amount of free fatty acids. However, it can be said that even with these factors, it is feasible to use the raw material provided there is a filtration to remove particulate matter.

Keywords: Biodiesel; transesterification; acidity; frying oil.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL | 17 |
| FIGURA 2. MISTURA DE ÓLEO DE FRITURA A SER TITULADA | 20 |
| FIGURA 3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO | 21 |
| FIGURA 4. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DA AMOSTRA 8 COM 100% DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA..... | 21 |
| FIGURA 5. PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE FASES | 22 |
| FIGURA 6. SEPARAÇÃO DE FASES COMPLETA. | 22 |
| FIGURA 7. INFLUÊNCIA DA ACIDEZ DA AMOSTRA SOBRE A ACIDEZ DO BIODIESEL..... | 25 |
| FIGURA 8. INFLUÊNCIA DA ACIDEZ DA AMOSTRA SOBRE O RENDIMENTO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL..... | 26 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----------|
| TABELA 1. PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS | 19 |
| TABELA 2. DETERMINAÇÃO DO INDICE DE ACIDEZ PARA AMOSTRAS DE ÓLEO..... | 19 |
| TABELA 3. DETERMINAÇÃO DO INDICE DE ACIDEZ PARA AMOSTRAS DE BIODIESEL..... | 24 |
| TABELA 4. DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DO BIODIESEL..... | 24 |
| TABELA 5. RESULTADOS DE ACIDEZ E RENDIMENTO PARA ÓLEOS E BIODIESEL. | 25 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 10 |
| 2. OBJETIVOS..... | 12 |
| 2.1 Objetivo Geral | 12 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 12 |
| 3. ASPECTOS TEÓRICOS..... | 13 |
| 3.1 Biodiesel no Brasil e no Mundo..... | 15 |
| 3.2 Síntese do Biodiesel por Transesterificação Alcalina..... | 16 |
| 3.3 Índice de Acidez | 17 |
| 4. METODOLOGIA | 18 |
| 4.1 Preparo das amostras de óleo | 18 |
| 4.2 Determinação da Acidez das amostras de óleo | 19 |
| 4.3 Método de obtenção de Biodiesel | 20 |
| 4.3.1 Preparo da Solução de Metóxido de Potássio | 20 |
| 4.3.2 A reação de transesterificação | 20 |
| 4.3.3 Purificação do biodiesel | 21 |
| 4.3.4 Rendimento do Biodiesel..... | 22 |
| 5. RESULTADOS | 23 |
| 6. CONCLUSÃO | 26 |
| 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 27 |

1. INTRODUÇÃO

No último século e em meados do século XXI, os combustíveis derivados do petróleo continuam sendo a principal fonte de energia do planeta. Atualmente, com o aumento na demanda de petróleo, sua possível escassez e custo, e preocupações políticas e ambientais sobre o uso de combustíveis fósseis, destaca-se a necessidade de desenvolver um processo econômico e energético para produção sustentável de combustível e produtos químicos (HUBER et al., 2006). Salientando também que o impacto ambiental gerado pelo consumo desses combustíveis fósseis, que são os maiores responsáveis pelo aumento do efeito estufa e que contribuem de forma significativa com o aquecimento global, se dá pela elevada demanda produzida de gases poluentes como monóxido de carbono.

A crise global no setor de combustíveis em 1970 conscientizou muitos países de sua vulnerabilidade quanto a escassez de combustíveis fósseis. Assim considerável esforço vem sendo direcionado no desenvolvimento de processos para produção de combustíveis alternativos apresentando a possibilidade de uso de matéria prima de origem vegetal onde o biodiesel se insere. (QUESSADA, 2007).

O biodiesel vem sendo um substituto genérico para combustíveis derivados de fontes renováveis, que provém de tais matérias primas como: óleos vegetais (soja, milho, dendê, mamona, palma, etc.) e gordura de origem animal (sebo bovino, gordura de frango). Os maiores componentes do óleo vegetal e gordura animal são os triagliceríos (TAG, conhecido também como triglicerídeos). Triglicerídeos têm sido considerados uma das melhores opções como fonte renovável de energia com potencial para substituir o diesel de petróleo (CAMARGOS, 2005).

O Biodiesel tem como sua principal característica a semelhança com o Diesel originado do petróleo e essa semelhança está em suas propriedades, além disso apresenta várias vantagens em relação aos combustíveis fósseis: tem um ponto de fulgor mais alto e viscosidade adequada, é biodegradável, não possui enxofre em sua composição o que também diminui no impacto ambiental em emissão de gases poluentes (BIODIESELBR, 2009).

Outro aspecto importante do Biodiesel é o fácil acesso a matéria prima onde o óleo de soja é que apresenta uma demanda maior, bem como a possibilidade de uso de matéria oleaginosa já utilizada, processada ou aquecida. Assim, uma possibilidade é utilizar óleos residuais de restaurantes e outros demais estabelecimentos que usam óleo na produção de alimentos, consequentemente usando de sua alta demanda (BIODIESELBR, 2007).

Segundo a Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis no ano de 2008 ocorreu uma obrigatoriedade da adição do biodiesel em 2% ao Diesel comum, o chamado (B2), acarretando uma diminuição no consumo de diesel e consequentemente trazendo uma boa alternativa de solução a crise do petróleo, bem como a economia brasileira anual e também em relação ao aspecto ambiental com a redução de matéria particulada, gases e óxidos de enxofre que contribuem diretamente para o aumento do efeito estufa.

Testes realizados utilizando biodiesel proveniente de óleos vegetais novos e de fritura, mostraram que a redução da emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE) com o uso do biodiesel puro (B100) é da ordem de 78%, quando é utilizado o metanol no processo de transesterificação. No entanto, quando é utilizado o etanol oriundo da cana-de-açúcar, a redução das emissões pode chegar a um teor próximo de 100% (OLIVEIRA, 2003).

Entre 2010 e 2014 o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aumentou para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. Tem ocorrido uma gradativa a elevação desse percentual que hoje está em 8% e com previsão de aumento em 2018 e estendendo esse aumento a 15% em 2019 (BIODIESELBR, 2006).

Tendo uma visão geral sobre o biodiesel é vantajoso seu uso por suas características que são: isento de compostos aromáticos e enxofre, com um bom preparo, ele apresenta uma viscosidade menor que o diesel, ponto de fulgor mais elevado, e é totalmente miscível ao óleo diesel.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo geral produzir o Biodiesel a partir do Óleo residual de fritura por meio da transesterificação alcalina utilizando a rota metílica.

2.2 Objetivos Específicos

- Preparar as amostras de óleo a partir do óleo in natura e do óleo residual de fritura em diferentes concentrações;
- Determinar o índice de acidez das amostras de óleo;
- Produzir o biodiesel a partir das amostras de óleo;
- Determinar o índice de acidez de cada amostra de biodiesel produzido;
- Determinar o rendimento de produção do biodiesel;
- Avaliar a influência da acidez do óleo residual de fritura no rendimento do Biodiesel.

3. ASPECTOS TEÓRICOS

Há mais de 150 anos já se considerava a possibilidade da utilização de combustível de origem vegetal ou animal. No entanto, seu uso em larga escala começou a partir da segunda metade do século XX. Assim, a origem dos combustíveis vegetais e a história da Indústria Automobilística encontram-se, pelo fato de o primeiro motor a combustão funcionar a álcool, em 1866 (JANE, 2007).

Rudolph Diesel e Henry Ford foram os primeiros visionários, do século XIX, a descobrirem que combustíveis de origem vegetal poderiam ser utilizados em motores (JANE, 2007). Rudolph Diesel inventor do motor a diesel utilizou o óleo de amendoim para demonstrar o funcionamento de seu motor em Paris (1898). Nos Estados Unidos, Henry Ford, o criador da Ford Motor Company (1903), produziu o primeiro veículo popular (motor T) que funcionava com etanol derivado do milho (JANE, 2007, p.1).

Com a origem desse combustível originado do óleo de amendoim Diesel notou a possibilidade de aperfeiçoamento do combustível gerado através dessa matéria prima, pois, apresentavam características que afetavam o rendimento do produto final. Desde 1937 onde já se sabia do processo de produção de Biodiesel, um belga chamado Charles George Chavanne patenteou o processo denominado transesterificação e usou o óleo de palma como matéria prima, logo foi visto que tal processo favorecia o produto final o deixando com uma viscosidade menor e combustão maior. Na época o processo foi totalmente ofuscado pelo uso do óleo diesel derivado do petróleo que se apresentava tecnicamente mais vantajoso e além disso, os fatores ambientais não foram explorados em tal época tornando o meio de transesterificação menos importante. Entre a década de 50 e 70 os derivados do petróleo foram altamente explorados devido sua abundância e o fato de se ter um produto de preço mais baixo, deixando totalmente o uso dos óleos vegetais como combustível. Logo foi compreendido que o óleo diesel não era fonte renovável e como consequência desencadeou-se a grande crise energética nos anos 70 onde despertaram-se as esperanças no estudo do biodiesel e com a crise do petróleo consolidada foram intensificadas as pesquisas com a implantação do Programa Nacional de Óleos Vegetais para Produção de Energia (Pro-Óleo) ao mesmo tempo que foi criado o Pró Álcool, em 1972, que consistia

em transformar energia armazenada por meio de organismos vegetais (processo de fotossíntese) em energia mecânica, forma renovável de se obter energia e, principalmente, um método que não agride o meio ambiente (GAZZONI, 2007). E juntos esses dois programas nacionais deram de fato a garantia do aumento nas pesquisas para desenvolvimento de combustíveis alternativos. Porém, Somente na segunda metade da década de 2000 o interesse em biodiesel foi retomado devido à reestruturação da matriz energética brasileira (RAMOS et al., 2011). Em 2005, foi criado o (PNPB)Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel visando diminuir os impactos ambientais existentes e incentivando o uso do biodiesel nacional sem necessidade de consumo de produto importado, o que estruturou o mercado de biodiesel no Brasil.

Desde a descoberta de Chavanne, sucederam-se vários acontecimentos em que o biodiesel foi diretamente inserido no contexto como a segunda guerra mundial onde foram novamente voltados os interesses para investimentos em combustíveis de origem vegetal para substituinte dos derivados do petróleo. O Brasil reduziu totalmente a exportação de óleo de algodão enquanto que a Argentina diminuiu a importação de seus combustíveis de forma com que houvesse uma maior concentração na exploração de óleos vegetais. Os Estados Unidos na américa do norte, desenvolve o biocombustível a partir do milho. Outros países do continente europeu como: França, Alemanha, despertaram o interesse em investimentos e pesquisas no ramo dos combustíveis de origem vegetal usando a colza (canola) e girassol como matéria prima (BIODIESELBR, 2006).

Com o passar dos tempos foram desenvolvidas pesquisas e rotas de obtenção de biocombustíveis como: Esterificação, Transesterificação e Craqueamento. O Brasil usa o meio da transesterificação como o mais popular e viável para produção de biodiesel.

Em meio aos esses estudos feitos desde a origem dos biocombustíveis, notou-se que existem vários inconvenientes que dificultam a obtenção de um produto mais eficaz, e como consequência acarretando problemas como: depósito de carbono no motor, entupimento de bicos injetores e comprometimento da vida útil do motor. Entretanto, o processo da transesterificação é o mais economicamente viável para solução dos inconvenientes no processo de

obtenção, dando qualidade a ignição, melhorando o fluxo por apresentar uma viscosidade e densidade específica menor de forma eficiente e com custo menor, tornando o processo viável não só economicamente mas, do ponto de vista ambiental.

3.1 Biodiesel no Brasil e no Mundo

O biodiesel é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, pela reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com álcool, geralmente etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (SCHUCHARDT et al., 1998; RAMOS, 1999; RAMOS et al., 2003).

O biodiesel originado por transesterificação alcalina apresenta uma característica importante que é a compatibilidade com o diesel já usado de modo convencional. O biodiesel então torna-se um aditivo no óleo diesel no Brasil, principal combustível consumido pelo País e se insere na matriz energética brasileira como um aditivo, segundo o marco regulatório (Lei nº 11.097/2005, publicada no Diário Oficial da União em 13/01/2005).

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, atualmente o Brasil ocupa a segunda posição no ranking de produção mundial de biodiesel e entre os anos de 2014 e 2015 ocorreu um aumento significativo na produção de biocombustíveis, de cerca de 15% na produção nacional. Com a implantação da Lei federal 11.097/2015 o Governo brasileiro que já usava o biodiesel em 2% na composição do óleo diesel em 2008, passou estipular o uso em 7% de biodiesel em óleo diesel em 2014, o que acarretou a aumento da produção nacional que corresponde a 3,94 bilhões de litros no ano de 2015. Entretanto, o país tem um potencial de produzir cerca de 7 bilhões de litros por ano o que equivale um aumento da produção para uma proporção de 12% de biodiesel na composição do óleo diesel.

Cerca de 76,9% do biodiesel produzido nacionalmente vem do óleo de soja, como principal matéria prima, seguido por matéria prima de origem animal que corresponde a 19,8% e algodão em 2,2%. E tendo visto essa demanda e sua capacidade sustentável, o que torna o produto uma fonte de energia a longo

prazo, o biodiesel vem sendo estudado não só em escala nacional mas também com uma abrangência mundial. Países como a Alemanha, Estados Unidos, Argentina, França e Itália já produzem o biodiesel em escala industrial de forma que existe um estímulo comercial. A União Europeia produz anualmente mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção. Isso corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel (BIODIESELBR, 2007), com incentivo fiscal e leis específicas para implantação do produto. Os europeus enfrentam problemas para redução de compostos de enxofre no diesel fabricado e a adição do biodiesel tem sido uma forma de solução pois o biodiesel tem uma excelente lubricidade. Esse processo de industrialização no continente europeu foi iniciado a partir dos anos 90 e anualmente é produzido 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção. Isso corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel (BIODIESELBR, 2007).

Atualmente 42% da produção mundial de biodiesel é proveniente da Alemanha, que tem como principal matéria-prima a Colza (Canola). Na extração do óleo gera-se um resíduo denominado farelo proteico que é usado na ração animal. O óleo extraído é puro e livre de outras misturas, misturado aos combustíveis nos postos da rede de abastecimento de combustíveis compostas por cerca de 1700 postos. (BIODIESELBR, 2007 e TORRES, 2007).

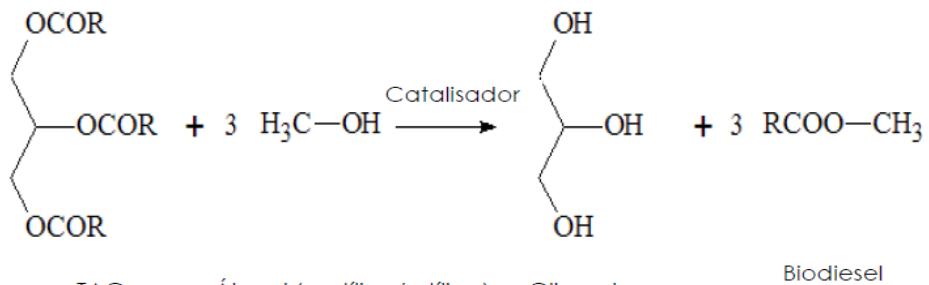
Partindo de que o Biodiesel pode ser originado de uma matéria oleaginosa é analisado a viabilidade do uso de óleo residual usado em frituras e seu potencial, analisando a acidez e sua influência no rendimento final do biodiesel.

3.2 Síntese do Biodiesel por Transesterificação Alcalina

A transesterificação é a rota de produção de Biodiesel mais usada atualmente no Brasil. Nesse processo, as moléculas de triglicerídeos (triglicerídeos ou TAG), principais componentes dos óleos, sofrem uma reação com monoálcoois em concentração bem maior, os mais usados são o etanol ou metanol, ambos álcoois de cadeia curta. Os TAG são ésteres de ácido graxos com glicerol e, para que o biodiesel seja produzido, esses TAG são submetidos à reação química denominada transesterificação (FERRARI et al, 2005). Na Figura

1 podemos observar a quebra da molécula de óleo para obtenção de 3 mols de éster.

Figura 1. Reação de transesterificação de óleo vegetal



(FONTE: adaptada de KNOTHE et al, 2006).

Segundo Camargos (2005), a transesterificação com um álcool consiste em número de reações consecutivas e reversíveis. No primeiro passo, há a conversão de triglycerídeos em diglycerídeos. Em seguida, ocorre a conversão dos diglycerídeos em monoglycerídeos, que por sua vez são convertidos em glicerol, liberando uma molécula de éster metílico (se o álcool utilizado for o metanol) para cada etapa anterior.

3.3 Índice de Acidez

O índice de acidez pode ser definido como a quantidade (em mg) de base (KOH ou NaOH) que é necessária para neutralizar os ácidos graxos livres existentes em 1 g de gordura.

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, temos uma padronização na metodologia de obtenção desse índice de acidez de acordo com a instrução normativa nº 49, de 22 de Dezembro de 2006, aprova o regulamento de identidade e qualidade dos óleos vegetais refinados; a amostragem; os procedimentos complementares e o roteiro de classificação.

O índice de acidez revela o estado de conservação, pode ser expresso também em ml de solução normal por cento de v/p ou g de ácido oleico por cento p/p, segundo a Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014 da ANP. O biodiesel, não pode ter índice maior que 0,50 mg KOH/g.

O índice de acidez (I.A.) é obtido a partir da equação 1:

$$\% \text{ Ácido Oléico} = \frac{V \times N \times F \times 28,2}{\text{Peso da amostra}} \quad (1)$$

Onde:

V – volume gasto de hidróxido de sódio (NaOH) na titulação;

N – Normalidade ou Molaridade da solução de NaOH;

F – fator de correção da solução de hidróxido de sódio (NaOH);

O índice de acidez (I.A.) é obtido a partir da equação 2:

$$\text{Índice de Acidez (mg de KOH)} = \% \text{ Ácido Oléico} \times 1,99 \quad (2)$$

O resultado do índice de acidez é expresso em (mg KOH/g)

Neste sentido, o trabalho concentra suas atenções para a obtenção do biodiesel analisando a viabilidade de uso de uma matéria prima de alta acidez e até que ponto é possível esse uso.

4. METODOLOGIA

4.1 Preparo das amostras de óleo

Inicialmente preparou-se as amostras de óleo a partir da mistura do óleo de soja in natura com o óleo residual de fritura em diferentes composições, conforme o planejamento experimental apresentado na Tabela 1.

Os ensaios foram feitos em triplicata.

Tabela 1. Planejamento dos experimentos

| Nº do ensaio | % óleo residual | % óleo in natura |
|---------------------|------------------------|-------------------------|
| 1 | 0% | 100% |
| 2 | 15% | 85% |
| 3 | 30% | 70% |
| 4 | 45% | 55% |
| 5 | 60% | 40% |
| 6 | 75% | 25% |
| 7 | 90% | 10% |
| 8 | 100% | 0% |

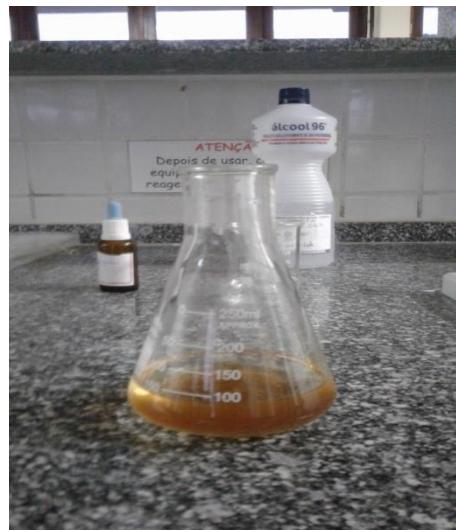
Fonte: Autor, 2017

4.2 Determinação da Acidez das amostras de óleo

Esta segunda etapa consistiu na determinação do índice de acidez das amostras produzidas na etapa anterior.

Portanto, pesou-se 7,0g de cada amostra de óleo em um erlenmeyer de 250ml, em seguida foi adicionado 75 mL de etanol previamente neutralizado (Figura 2). As amostras foram agitadas para a dissolução completa do etanol e em seguida adicionou-se 5 gotas de fenolftaleína 1%, esta que age como indicador. As titulações foram realizadas com a solução de NaOH 0,1mol/L até as amostras atingirem uma coloração levemente rósea, por no mínimo,15 segundos.

Figura 2. Mistura de óleo de fritura a ser titulada



Fonte: Autor

4.3 Método de obtenção de Biodiesel

Nesta etapa, as amostras de óleo foram submetidas a reação de transesterificação para a produção do biodiesel.

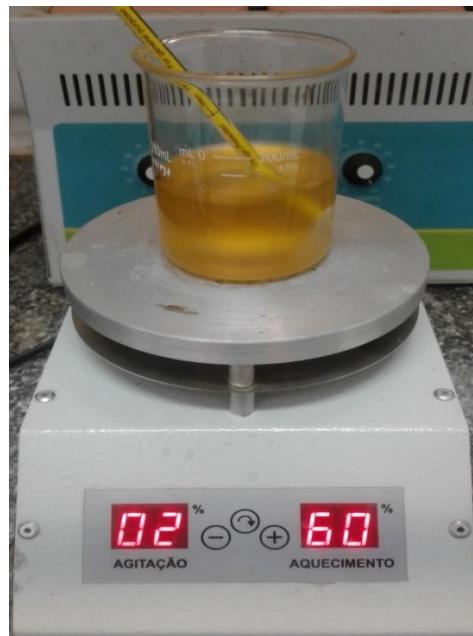
4.3.1 Preparo da Solução de Metóxido de Potássio

Foram dissolvidos 1,0 g de hidróxido de potássio (KOH) em 30 g de metanol com o auxílio de agitação até a completa dissolução do KOH.

4.3.2 A reação de transesterificação

Pesou-se 100g de cada amostra de óleo. Em seguida, adicionou-se a solução de metóxido de potássio e a mistura foi submetida a agitação por 30 minutos e com temperatura constante de 60ºC conforme as figuras 3 e 4.

Figura 3. Reação de transesterificação



Fonte: Autor (2017).

Figura 4. Reação de transesterificação da amostra 8 com 100% de óleo residual de fritura.



Fonte: Autor (2017).

4.3.3 Purificação do biodiesel

Após a etapa reacional, as amostras foram transferidas para um funil de separação, esperou-se a decantação por um tempo de 24 horas para uma melhor separação das fases como pode ser observado nas figuras 5 e 6.

Figura 5. Processo de separação de fases



Fonte: Autor (2017).

Figura 6. Separação de fases completa.



Fonte: Autor (2017)

Após essa etapa, a fase inferior foi recolhida e descartada e a fase superior também foi retirada e colocada em um béquer e sua massa anotada

4.3.4 Rendimento do Biodiesel

Foi calculado o rendimento do Biodiesel a fim de verificar a viabilidade de produção com o uso do óleo de soja usado em fritura e também se o catalisador usado apresenta um bom resultado. O rendimento do biodiesel foi calculado como sendo a massa de biodiesel pesada depois da reação em função da massa de

óleo empregada na transesterificação. Nesse caso o rendimento foi calculado através da equação a seguir:

$$(\%)RB = \frac{MB(g)}{MO(g)} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

% RB – Rendimento do Biodiesel

MB – Massa de biodiesel

MO – Massa da amostra de óleo utilizada

5. RESULTADOS

Os experimentos realizados mostram que os índices de acidez das misturas antes da reação de transesterificação variaram entre 0,33 e 6,24 (mg KOH/g) e houve um aumento significativo entre as amostras de 1 a 8 conforme a tabela 2. As amostras de 1 a 4 apresentaram uma maior facilidade de identificação da ação do indicador.

Tabela 2 – determinação do índice de acidez (mg KOH/g) para amostras de óleo.

| Amostra | OF (%) | OV (%) | Exp1 | Exp2 | Exp3 | M | DP |
|---------|--------|--------|------|------|------|------|------|
| 1 | 0% | 100% | 0,27 | 0,33 | 0,39 | 0,33 | 0,06 |
| 2 | 15% | 85% | 1,46 | 1,59 | 1,23 | 1,42 | 0,18 |
| 3 | 30% | 70% | 2,43 | 2,56 | 2,22 | 2,40 | 0,17 |
| 4 | 45% | 55% | 2,90 | 2,96 | 2,98 | 2,94 | 0,04 |
| 5 | 60% | 40% | 4,30 | 3,88 | 4,27 | 4,15 | 0,23 |
| 6 | 75% | 25% | 4,71 | 4,71 | 4,63 | 4,68 | 0,04 |
| 7 | 90% | 10% | 5,40 | 5,54 | 5,69 | 5,54 | 0,14 |
| 8 | 100% | 0% | 6,38 | 6,30 | 6,05 | 6,24 | 0,17 |

Fonte: Autor, 2017

A tabela 3 mostra os valores obtidos com experimentos feitos com o biodiesel. Ou seja, após a reação de transesterificação. Os níveis de acidez foram entre 0,27 e 0,49 (mg KOH/g) respectivamente e oscilando entre as amostras 6 e 7. Todas as amostras demonstraram uma coloração levemente rosa.

Tabela 3 – determinação do índice de acidez (mg KOH/g) para amostras de biodiesel.

| Amostra | OF (%) | OV (%) | Exp1 | Exp2 | Exp3 | M | DP |
|---------|--------|--------|------|------|------|------|------|
| 1 | 0% | 100% | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0 |
| 2 | 15% | 85% | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0 |
| 3 | 30% | 70% | 0,34 | 0,27 | 0,27 | 0,29 | 0,04 |
| 4 | 45% | 55% | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0 |
| 5 | 60% | 40% | 0,48 | 0,48 | 0,48 | 0,48 | 0 |
| 6 | 75% | 25% | 0,48 | 0,48 | 0,48 | 0,48 | 0 |
| 7 | 90% | 10% | 0,52 | 0,48 | 0,48 | 0,49 | 0,02 |
| 8 | 100% | 0% | - | - | - | - | - |

Fonte: Autor (2017)

A tabela 4 apresenta valores obtidos em relação ao rendimento do biodiesel proveniente de misturas entre o óleo de soja virgem e óleo de soja utilizado em frituras. O rendimento de biodiesel variou entre 95,57% e 85% mostrando que quanto maior a concentração de óleo de frituras, maior será a acidez em 100 gramas da amostra, bem como menor será também o rendimento do biodiesel.

Tabela 4 – determinação do rendimento do biodiesel.

| Amostra | OF (%) | OV (%) | Exp1 | Exp2 | Exp3 | M | DP |
|---------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 0% | 100% | 97,08 | 95,85 | 93,78 | 95,57 | 1,66 |
| 2 | 15% | 85% | 93,92 | 94,53 | 96,97 | 95,14 | 1,61 |
| 3 | 30% | 70% | 90,93 | 82,35 | 98,71 | 90,66 | 8,18 |
| 4 | 45% | 55% | 90,28 | 88,59 | 90,67 | 89,84 | 1,10 |
| 5 | 60% | 40% | 97,96 | 89,92 | 91,30 | 89,72 | 1,67 |
| 6 | 75% | 25% | 92,43 | 93,30 | 69,27 | 85,00 | 13,62 |
| 7 | 90% | 10% | 88,60 | 88,72 | 90,66 | 89,32 | 1,15 |
| 8 | 100% | 0% | - | - | - | - | - |

Fonte: Autor (2017)

O cálculo de rendimento serviu para verificar a quantidade de óleo que reagiu para a formação do biodiesel, bem como avaliar se cada amostra apresenta um bom rendimento com o uso de 37,27 mL do catalisador. A tabela 4 indica o rendimento em cada amostra.

Tabela 5 -Resultados de acidez e rendimento para óleos e biodiesel.

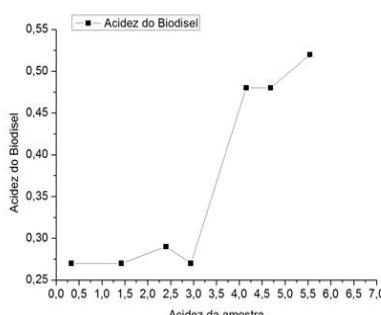
| ENSAIOS | OF (%) | OV (%) | IA Óleo | IA Biodiesel | Rendimento |
|---------|--------|--------|---------|--------------|------------|
| 1 | 0% | 100% | 0,33 | 0,27 | 95,57 |
| 2 | 15% | 85% | 1,42 | 0,27 | 95,14 |
| 3 | 30% | 70% | 2,40 | 0,29 | 90,66 |
| 4 | 45% | 55% | 2,94 | 0,27 | 89,84 |
| 5 | 60% | 40% | 4,15 | 0,48 | 89,72 |
| 6 | 75% | 25% | 4,68 | 0,48 | 85 |
| 7 | 90% | 10% | 5,54 | 0,49 | 89,36 |
| 8 | 100% | 0% | 6,24 | - | |

Fonte: Autor, 2017

Amostras de 1 a 5 apresentaram uma cor límpida com odor aparentemente agradável. Na amostra 6, houve um ponto de discrepância em relação ao rendimento pelo fato de que um dos experimentos apresentar um rendimento bastante baixo possivelmente por um erro experimental. Entretanto a amostra 7 apresentou um odor forte e cor límpida porém, bem mais escuro quando comparado as amostras iniciais, glicerina mais viscosa o que dificulta o tempo de coleta do biodiesel, já na amostra 8 não houve separação das fases devido a acidez elevada que fez com que todo catalisador fosse consumido para formação de sabão, emulsificando a mistura e dificultando a separação.

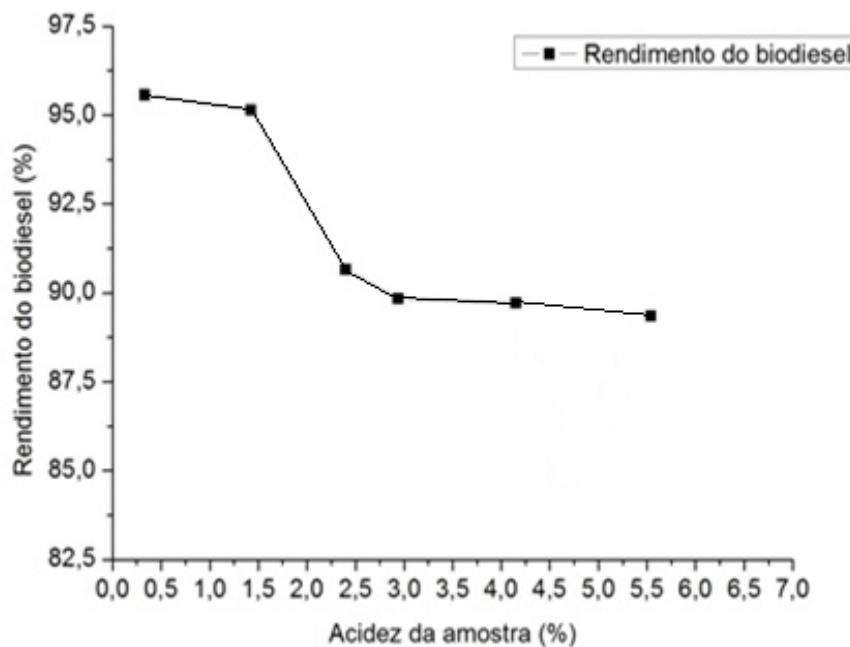
Na Figura 7, que mostra o efeito da acidez da amostra sobre a acidez do biodiesel produzido. Observando a Figura 8, podemos ver o efeito da acidez da amostra sobre o rendimento da produção do biodiesel. Foi observado a queda no rendimento gradativamente de acordo com a maior concentração da porção do óleo de fritura. A partir da Tabela 5, construíram-se os gráficos apresentados 7 e 8.

Figura 7. Influência da acidez da amostra sobre a acidez do biodiesel.



Fonte: Autor (2017)

Figura 8. Influência da acidez da amostra sobre o rendimento de produção do biodiesel.



Fonte: Autor (2017)

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados, foi possível verificar que o óleo de fritura, apesar de apresentar uma alta acidez, pode ser utilizado na produção de biodiesel em larga escala. Observou-se que quanto maior a quantidade de ácidos graxos livres, e consequentemente maior o índice de acidez do óleo, o rendimento de produção do biodiesel tende a diminuir. Portanto, é possível dizer que é essencial o tratamento prévio da matéria prima para reduzir o conteúdo de ácidos graxos livres, visto que as análises feitas com misturas de óleo de fritura sem o devido tratamento resultaram em uma acidez elevada e a medida que a concentração de ácidos graxos livres aumenta, maior é possibilidade de formação do sabão, que dificulta a separação do biodiesel da glicerina. Entretanto podemos concluir que a rota metílica é totalmente viável desde que se tenha um óleo mais livre possível

de ácidos graxos livres, água, ou sólidos em suspensão que contribuam para reação de saponificação.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO; Portaria N° 255, de 15 de setembro de 2003; **Especificação para o biodiesel puro a ser adicionado ao óleo diesel automotivo**. Disponível em: http://www.perkinelmer.com.br/downloads/biodisel/ANP%20Portaria%20255_2003.pdf Acesso em: 15/08/2006.

BIODIESELBR (Org.). **MATÉRIA PRIMA PARA BIODIESEL**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2006. BIODIESELBR. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Disponível em:<<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-nomundo.htm>>. Acesso em: 20 nov. 2007.

BIODIESELBR. **Processo de Produção de Biodiesel: TRANSESTERIFICAÇÃO**. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/processo-producao/biodieselprocesso_producao.htm>. Acesso em: 27 maio 2007.

BIODIESELBR. **ALEMAES JÁ USAM BIODIESEL TIRADO DA COLZA**: Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/alemaes-ja-usam-biodiesel-tirado-da-colza-15-10-04.htm>>. Acesso em: 29 nov. 1999.

BIODIESELBR. **História e Biodiesel**: Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>>. Acesso em: 28 Jan 2006.

BIODIESELBR. **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>>. Acesso em: 20 nov. 2007.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006**. Aprova o regulamento de identidade e qualidade dos óleos vegetais refinados; a amostragem; os procedimentos complementares e o roteiro de classificação, conforme os respectivos anexos I, II, III e IV desta instrução normativa. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 26 dez. 2006. Seção 1, pag 140-142

CAMARGOS, Rodrigo Ribeiro da Silva. **Avaliação da viabilidade de se produzir biodiesel através da transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos**. 2005. 105 f. Dissertação (Mestre) - Curso de Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. **Biodiesel no Brasil; Brasil Escola**. Disponível em <<http://brasilescola.uol.com.br/quimica/biodiesel-no-brasil.htm>>. Acesso em 24 de outubro de 2017.

GAZZONI, Décio Luiz. **História e Biodiesel**. Disponível em: <[Http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm](http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm)>. Acessoem: 15 out. 2007.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; COMA, A. **Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysis, and engineering**. Chemical Reviews, 2006, 106, p.4044-4098.

JANE, J. (Ed.). **Energia verde uma história de mais de 100 anos**. O Globo [online], Rio de Janeiro, 12 set. 2007. Disponível em: <http://oglobo.globo.com/projetos/biocombustivel/mat/2007/09/12/297691571.asp>. Acessoem 23 set. 2007.

OLIVEIRA, L. B., ROSA L. P. **Brazilian waste potential: energy, environmental, social and economic benefits**. Energy Policy, v.31, p.1481–1491, 2003.Dissertação de Mestrado, Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia.

RAMOS, L. P.; SILVA, F.R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. Revista Virtual de Química, v. 3, n. 5, out. 2011, p. 385-405.

RAMOS, L. P. **Aspectos técnicos sobre o processo de produção de biodiesel**. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 2003, Londrina. Anais eletrônicos... Disponível em: Acesso em: 23 de agosto de 2003.

RAMOS, L. P. **Produtos alternativos da soja: biocombustíveis e lubrificantes automotivos**. In: CONGRESSO DE TECNOLOGIA E COMPETITIVIDADE DA SOJA NO MERCADO GLOBAL, 2000, Cuiabá. Anais... Cuiabá: Centro de Eventos do Pantanal, 2000. p. 111-116.

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS R. M. **Transesterification of vegetable oils: a review**. J. Braz. Chem. Soc., v.9, p.199-210, 1998.

QUESSADA, Talita P. **Obtenção de biocombustíveis a partir de óleo vegetal utilizando diversos catalisadores**. 2007. Relatório (Graduação em Química – Habilitação Bacharelado – opção em Química Tecnológica) – Universidade Estadual de Londrina.

TORRES, Bayardo Baptista. Coordenador (Org.). **BRASIL/SÃO PAULO I escola de verão em química verde**. São Paulo: Eups, 2007. 53 p.