



ANÁLISE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL

TECHNICAL ANALYSIS OF BIODIESEL PRODUCTION FROM RESIDUAL FRY OIL

G. Z. ROSSI¹, I. R. BORGES¹, T. F. PEREGO¹, V. D. M. TOLEDO¹ e L. F. P. FERREIRA^{1,*}

¹ Centro Universitário FEI, Departamento de Engenharia Química, São Bernardo do Campo, São Paulo, Brazil

*Autor correspondente: Centro Universitário FEI, Departamento de Engenharia Química, Avenida Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972, 09850-901, São Bernardo do Campo, São Paulo, Brasil, Fone: +55 11 4353-2915
e-mail address: lpfffi@fei.edu.br (L. F. P. Ferreira).

ARTICLE INFO

Article history:
Received 2018-01-10
Accepted 2018-02-04
Available online 2018-12-28

palavras-chave

Biodiesel
Óleo residual
Sustentabilidade
Transesterificação

keywords

Biodiesel
Residual oil
Sustainability
Transesterification

ABSTRACT

Biodiesel is a fuel with environmental and ecological concepts. It is a strong energy alternative and has the power to supply practically the same characteristics of conventional diesel oil. It can be produced from vegetable or animal fat, or from the recycling of residual vegetable oil discarded by society. Residual oil presents a serious environmental problem, since it is capable, with only one liter, contaminating one million liters of water. The reuse of residual soybean oil has great industrial and governmental interest and its disposal should be controlled by the awareness of society. The preparation of biodiesel requires several steps, from the preparation of the raw material to its purification. The most usual synthetic reaction to produce biodiesel is the transesterification with homogeneous catalysts, with the glycerin as secondary product. This work studies the production of biodiesel, with a yield of 98% and analyzes the characteristics that define the raw material (acidity index, saponification index and average molar mass) and the fuel itself (viscosity, specific mass, plugging point and flash point). In addition, this document proposes the production of biodiesel from the purification of residual vegetable oil, raising an economic potential of R\$ 1.63/kg.

RESUMO

O biodiesel é um combustível com conceitos ambientais e ecológicos. É uma forte alternativa energética e tem poder de suprir praticamente as mesmas características do óleo diesel convencional. Pode ser produzido a partir de gordura vegetal ou animal, ou ainda a partir da reciclagem de óleo vegetal residual descartado pela sociedade. O óleo residual apresenta um grave problema ambiental, pois é capaz, com apenas um litro, de contaminar um milhão de litros de água. A reutilização do óleo de soja residual é de grande interesse industrial e governamental e seu descarte deve ser controlado pela conscientização da sociedade. O preparo do biodiesel necessita de diversas etapas, desde o preparo da matéria prima até sua purificação. Tem como reação sintética mais usual a transesterificação com catalisadores homogêneos, com a glicerina como produto secundário. Este trabalho estuda a produção de biodiesel visando um rendimento de 98% e analisa as características que definem a matéria prima (índice de acidez, índice de saponificação e massa molar média) e o combustível propriamente dito (viscosidade, massa específica, ponto de entupimento e ponto de fulgor). Além disso, este documento levanta um potencial econômico de R\$ 1,63/Kg de uma proposta de produção de biodiesel a partir da purificação do óleo vegetal residual.

1. INTRODUÇÃO

Um marco na história da humanidade foi a revolução industrial no século XIX, na qual a sociedade despertou um forte interesse em caminhar rumo ao futuro das máquinas. Desde então, a engenharia foi uma vigorosa ferramenta que desenvolveu sempre novas tecnologias a fim de corresponder com nossos interesses como seres humanos. Um grande avanço da engenharia no mundo moderno foi a inovação trazida pelo alemão Rudolf Diesel, um motor capaz de utilizar óleo vegetal ou gasóleo como combustível. Este gasóleo, por sua vez, mais conhecido como óleo diesel, é fortemente utilizado até os dias de hoje por diversos setores industriais e automotivos, devido a seu poderoso potencial econômico (RIBEIRO, 2002; GUIMARÃES; GOUVÊA; PROENÇA, 2013).

Apesar de sua viabilidade e da boa eficiência mecânica, o diesel, constituído basicamente por hidrocarbonetos, apresenta sérios problemas ambientais, já que sua combustão gera uma intensa liberação de gases tóxicos e poluentes na atmosfera. Todavia, com essa preocupação da sustentabilidade ambiental dos tempos contemporâneos e a nocividade comprovada do efeito estufa, desenvolveu-se um combustível a partir de fontes renováveis que revolucionou a integridade da utilização de combustíveis fósseis junto com o zelo do meio ambiente (MOREIRA, 2009).

De acordo com Brieu (2009), o biodiesel, diferentemente do diesel convencional, é usualmente produzido através da reação química denominada transesterificação, cuja matéria prima principal é a gordura animal ou vegetal, sendo totalmente capaz de suprir as mesmas características e eficiências do óleo diesel de petróleo. Afim de reduzir a emissão de gases poluentes colaboradores do efeito estufa, o biodiesel, ainda, provem de uma produção de origem renovável, a qual existe uma vasta variedade de plantas oleaginosas como fontes de matéria prima. Isto estimula estudos e pesquisas na área de desenvolvimento do biodiesel, que recebem ultimamente uma grande atenção e muito incentivo de órgãos governamentais e industriais, em razão de promover o progresso e o crescimento do setor primário favorecendo a economia e a autonomia do país.

A despeito de o biodiesel ser uma boa alternativa energética de fontes renováveis, pode-se ir além à discussão do desenvolvimento sustentável. Atualmente, existe um infortúnio no descarte incorreto de óleos vegetais, sendo gravemente prejudicial ao meio ambiente. Óleos residuais rejeitados na natureza comprometem com a contaminação de rios e solos, obstruem tubulações e ainda contribuem com o efeito estufa. Este dilema pode ser facilmente solucionado criando estratégias de conscientização da sociedade na coleta seletiva desse resíduo e na sua reciclagem para produção de biodiesel.

Segundo Rabelo e Ferreira (2008), o biodiesel oferece também a alternativa de ser produzido a partir da reciclagem do óleo vegetal residual descartado pela própria sociedade. Assim sendo, é considerável afirmar que existe a possibilidade de encontrar métodos de tratamento e destinação final desse óleo que viabilizem seu reuso a fim de contribuir com a diminuição dos impactos ambientais bem como a geração de renda.

Kunzler e Schirmann (2011) dizem que a produção de um biocombustível a partir deste resíduo, principalmente de óleos de fritura originados de restaurantes, lanchonetes e até mesmo de uso doméstico, traria inúmeros benefícios para todo o país já que além de minimizar o descarte inadequado de substâncias prejudiciais ao meio ambiente, estaria também patrocinando o crescimento da indústria brasileira e concedendo uma visão ecológica e sustentável para a sociedade internacional a fora.

Desde 2004, com a implementação do Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB) pelo governo federal, o mercado de biocombustíveis se alavancou com força total com objetivos econômicos, sociais e ambientais para cooperar com o desenvolvimento do país. Desde então, novos estudos ampliam e intensificam os interesses da produção do biocombustível a fim de otimizar cada vez mais um mercado que só vem a crescer (BIODIESEL BR, 2017).

A partir da crescente demanda do uso de recursos ambientalmente corretos, almeja-se tornar viável a produção de biodiesel oriundo de resíduos. Este presente trabalho visa comparar técnica e economicamente a viabilidade da adição de etapas de purificação do óleo residual em uma planta de produção de biodiesel utilizando como matéria prima óleo residual coletado de restaurantes e lanchonetes regionais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O biodiesel

No século XX, o alemão Rudolf Diesel idealizou um sistema mecânico revolucionário e inovou a tecnologia da época. O motor a diesel foi elaborado a fim de explorar os efeitos da combustão interna a pistões da reação química, quando o óleo era injetado em um recipiente com oxigênio. O ciclo diesel, assim como o óleo diesel são fortemente utilizados até os dias de hoje, principalmente pela indústria automotiva, devido ao seu poderoso potencial econômico. (RIBEIRO, 2002; GUIMARÃES; GOUVÊA; PROENÇA, 2013).

Entretanto, o óleo diesel convencional, apesar de sua viabilidade e da boa eficiência mecânica, é constituído praticamente por hidrocarbonetos e gera a liberação de gases poluentes e tóxicos durante a combustão. Todavia, para suprir tal nocividade e problemas ambientais, desenvolveu-se o biodiesel. (MOREIRA, 2009).

O biodiesel é um combustível alternativo de queima limpa, derivado de biomassa renovável utilizado em motores de ciclo diesel com forte aplicação na área automotiva com a intenção de substituir parcialmente ou totalmente a eficiência mecânica dos combustíveis fósseis derivados de petróleo, sem nenhuma modificação. O biodiesel é completamente biodegradável, não tóxico e essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos, o que o torna um combustível 100% ecológico. (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2017). De maneira técnica, o biodiesel é definido como um combustível composto de aquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa e que não apresenta nenhum rastro de petróleo em sua composição. Usualmente produzido através da reação química denominada transesterificação, cuja matéria prima principal é a

gordura animal ou vegetal, sendo totalmente capaz de suprir as mesmas características e eficiências do óleo diesel de petróleo.

De acordo com Brieu (2009), o biodiesel pode ser ainda produzido a partir de óleo vegetal residual. O descarte inadequado de óleos vegetais no meio ambiente, geralmente por ignorância e falta de conscientização da sociedade, é gravemente prejudicial e compromete principalmente e diretamente com a contaminação de rios e solos. Assim sendo, é possível encontrar alternativas para a destinação final do óleo vegetal rejeitado, com métodos de tratamento que viabilizem seu reuso a fim de se contribuir com a diminuição dos impactos ambientais bem como a geração de renda.

2.2. Processo de obtenção

A produção de biodiesel é realizada seguindo uma série de etapas. De acordo com Encarnação (2008), o primeiro passo é a preparação da matéria prima a ser utilizada para criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão. Em princípio, é necessário fazer com que a matéria-prima tenha o mínimo de umidade e de acidez. A maneira mais simples e eficaz para tanto é proceder com uma lavagem usando solução alcalina de hidróxido de potássio ou sódio seguida de uma desumidificação para que a matéria prima seja completamente neutralizada e seca. Esta etapa pode-se ter resíduos incômodos e de difícil tratamento, denominados “soapstocks”. A matéria prima para se obter o biodiesel provem de substâncias compostas por triglicerídeos (combinação química do glicerol com ácidos graxos). Os triglicerídeos são extraídos de fontes naturais como óleos vegetais ou animais.

O seguinte passo do processo sintético do biodiesel é a reação de transesterificação propriamente dito. Segundo Geris et al. (2007), a reação de transesterificação busca remover o glicerol de um triglicerídeo, ou seja, obter um éster a partir de outro éster na presença de um álcool (geralmente metanol ou etanol) e utilizando catalisadores básicos homogêneos. Esta etapa é nada mais que a transformação de triglicerídeos em ésteres alquílicos mediante a troca de ácidos graxos do triglicerídeo por um grupo hidroxila proveniente de um álcool de cadeia curta, isto é, baixo peso molecular.

A reação de transesterificação é realizada em três etapas de reações consecutivas e reversíveis muito similares. A princípio é necessário que em cada etapa reaja 1 mol de acilglicerol com 1 mol de álcool, a fim de produzir, ao final das três etapas, 1 mol de glicerol e 1 mol de éster (biodiesel). A Figura 1 ilustra bem a síntese do biodiesel partindo de 1 mol de triglicerídeo reagindo com 3 moles de álcool, formando 3 moles do éster e 1 mol de glicerol como subproduto (que apresenta grande valor energético e comercial).

A primeira etapa do processo consiste em transformar o triglicerídeo em um diglicerídeo; a segunda em transformar o diglicerídeo em um monoglicerídeo; e a terceira transformar o monoglicerídeo no glicerol. Cada etapa produz um mol de éster. Deste modo, a relação estequiométrica entre o álcool e o óleo é de 3:1. Como a reação é reversível, um excesso de álcool é geralmente preferido a fim de deslocar a reação no sentido dos produtos do que dos reagentes. (WEGNER, 2014).

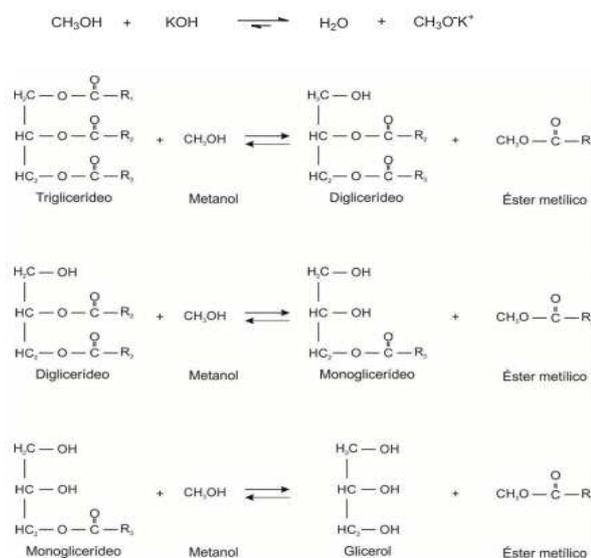


Figura 1 - Etapas da reação de transesterificação de um triglicerídeo com metanol por hidróxido de potássio.

Segundo Brieu (2009), esta etapa ocorre na presença de um álcool simples em excesso (metanol) e um catalisador básico (hidróxido de potássio ou de sódio). O fato de se usar metanol em excesso está relacionado em permitir a formação de uma fase separada de glicerol e deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento da reação na formação de biodiesel, pois álcoois de cadeia mais curta conduzem a uma transesterificação com um grau de extensão maior para ésteres alquílicos. Além disso, o metanol tem baixo custo, menor cadeia e maior polaridade o que facilita a separação dos ésteres da glicerina, tem menor consumo de energia por consequência de menor tempo e temperatura exigidos no processo. (ALMEIDA, 2016). O processo utilizado usualmente é a transesterificação de óleos vegetais utilizando uma base de Lewis como catalisador, como hidróxidos por exemplo, sendo os mais comuns de sódio e de potássio. Este método apresenta uma reação rápida com cinética favorável, e uma necessidade de uma baixa proporção molar álcool/triglicerídeo, sendo menos corrosivo e mais eficiente, uma vez que apresenta boa conversão a temperaturas relativamente baixas, além de baixo custo. (WEGNER, 2014).

De acordo com Knothe et al. (2006), a glicerina formada juntamente com o biodiesel deve ser separada por decantação. O biodiesel produzido deve ser lavado com cloreto de sódio para que o sabão, formado na reação secundária da transesterificação, possa ser retirado para que assim o produto final seja o mais puro possível. A glicerina é um subproduto que tem bastante valor econômico e é muito utilizado na indústria como um todo. Portanto sua purificação é de interesse comercial e pode ser realizado adicionando um ácido, já que o processo tem caráter básico, para neutralizar o sabão transformando-o em um ácido graxo e logo separado por decantação.

A síntese do biodiesel é finalizada com o procedimento de purificação. Esta etapa pode ser feita por via seca, a qual não utiliza água, gera uma menor quantidade de efluentes e é bastante condescendente na indústria, ou por via úmida, que utiliza usualmente água como solvente para a extração de

impurezas na mistura.

2.3. Produção industrial e usinas no Brasil

A produção de biodiesel possui viabilidade econômica se apresentar capacidade de processamento e disponibilidade de matéria prima; e que o biodiesel atinja uma competitividade econômica com o combustível convencional. O Brasil é uma potência global na produção de biodiesel, com 55 usinas em operação, pelo fato de ser um grande produtor de soja (planta oleaginosa mais abundante no território nacional). Desta forma, afirma-se que a indústria de biodiesel é diretamente conectada a indústria de plantas oleaginosas e de produção de óleos vegetais. (BIODIESEL BR, 2017).

2.4. Óleo residual

Segundo Oliveira e Aquino (2010), o descarte inadequado de óleos vegetais no meio ambiente é um grave problema ambiental, já que afeta diretamente o equilíbrio ecológico, principalmente em rios, oceanos e solos. A melhor forma de combate ao despejo de óleo na natureza é a simples conscientização da população e um incentivo à reciclagem podendo ser utilizado para produzir biodiesel. O baixo custo da matéria prima como o óleo residual para a produção de biodiesel é uma das vantagens a ser consideradas além dos benefícios ambientais. Porém, Kunzler e Schirmann (2011) dizem que o controle deste óleo descartado é dependente da coleta seletiva e de um prévio tratamento para separar impurezas da matéria prima. Existem dificuldades logísticas para a coleta e também da colaboração espontânea a população.

Para a produção de biodiesel com óleo residual, geralmente é necessário realizar um pré-tratamento quando a matéria-prima apresenta alto índice de acidez, pois este pode levar a formação de sabão, reduzindo assim o rendimento da reação devido ao alto consumo de catalisador básico.

Este presente trabalho apresenta a viabilidade técnica da reutilização do óleo de fritura para a produção de biodiesel. De uma forma macro, foi feito um estudo dos métodos de produção e obtenção do biodiesel a partir de óleo vegetal residual.

3. METODOLOGIA

Descrição da metodologia aplicada para a caracterização do óleo vegetal refinado e residual, para a síntese do biodiesel a partir do óleo de soja refinado e residual, para o tratamento do óleo residual e para a caracterização do biodiesel.

3.1. Caracterização da matéria prima

Realizaram-se os testes de índice de acidez e índice de saponificação para a caracterização do óleo de soja refinado, para o óleo de soja residual sem tratamento e para o óleo de soja residual tratado. É importante ressaltar que o óleo residual em análise foi obtido em um restaurante localizado na cidade de São Paulo/SP.

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. A determinação do índice de acidez

foi realizada adicionando 10g de óleo de soja refinado, 25 mL de etanol anidro da Merck® e 3 gotas de fenolftaleína em um erlenmeyer de 250 mL. Em seguida titulou-se a amostra com a solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5 M. Realizou-se o experimento em triplicata (INOCÊNCIO, 2016). A partir da equação (1), determina-se o índice de acidez (IA) da amostra.

$$IA \left(\frac{mg_{KOH}}{g_{amostra}} \right) = \left(\frac{M_{KOH} C_{KOH} V_{KOH} f_{KOH}}{m_{amostra}} \right) \quad (1)$$

Já o índice de saponificação representa a massa em miligramas de hidróxido de potássio requerida para saponificar 1 grama de óleo. Realizou-se a determinação do índice de saponificação adicionando 1,0 - 1,5 g de óleo de soja refinado e 25 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5 M fatorada em um balão de fundo redondo de 250 mL, em seguida colocou-se a amostra em aquecimento sob refluxo por 30 minutos. Com a amostra ainda quente, adicionou 3 gotas de fenolftaleína e titulou-se com ácido clorídrico 0,5 M. Realizou a análise em duplicata e realizou-se também uma prova em branco seguindo todas as etapas descritas anteriormente, com exceção da massa de óleo de soja (INOCÊNCIO, 2016). A partir da equação (2), determina-se o índice de saponificação (IS) da amostra.

$$IS \left(\frac{mg_{KOH}}{g_{amostra}} \right) = \left(\frac{M_{KOH} C_{HCl} f_{HCl}}{m_{amostra}} (V_b - V_a) \right) \quad (2)$$

A partir dos valores de IA e IS, é possível calcular a massa molar média do óleo de soja através da equação (3).

$$\bar{M}_{desejado} \left(\frac{g}{mol} \right) = \frac{3000 M_{KOH}}{IS - IA} \quad (3)$$

3.2. Tratamento do óleo de soja residual

Realizaram-se dois tipos de tratamento no óleo residual com o objetivo de diminuir o índice de acidez. O primeiro tratamento foi realizado adicionando 10 g de NaCl em 100 g de óleo residual. O óleo foi aquecido a 70°C e mantido a essa temperatura por 2 horas. Após esse tempo o óleo e o NaCl foram separados através de uma filtração por algodão (SANTOS et al., 2011). O outro método é a esterificação, onde se misturou metanol e ácido sulfúrico (catalisador) e transferiu-se a mistura para um balão de 3 bocas com fundo redondo contendo o óleo residual e deixou-se sob agitação e refluxo durante 3 horas a uma temperatura de 60°C e rotação de 170 rpm. Posteriormente transferiu-se a mistura reacional para um funil de separação e aguardou 30 minutos para separação das fases. A fase inferior composta por uma mistura de ésteres e triglicerídeos foi lavada duas vezes com 50 mL de água destilada recentemente fervida. Em seguida adicionou-se sulfato de sódio anidro para diminuir a umidade, e deixou-se a mistura em repouso por 30 minutos, filtrando o óleo a vácuo logo em seguida (DA SILVA; NETO, 2013).

3.3. Síntese do biodiesel

Realizou-se a síntese do biodiesel a partir do óleo de soja refinado, óleo de soja residual sem tratamento e óleo de soja residual tratado. Para tal, preparou-se a solução de metóxido de

potássio, dissolvendo hidróxido de potássio em metanol. Em seguida realizou-se a reação de transesterificação, pesando 100 g de óleo em um balão de 3 bocas e adicionando no banho termotastizado (50°C, 40 minutos e 360 rpm). Após atingido a temperatura, adicionou-se a solução de metóxido de potássio e a mistura reacional permaneceu sob agitação por 40 minutos. Posteriormente transferiu-se a mistura reacional para um funil de separação onde a fase inferior foi composta de glicerol, sabões e excesso de base e álcool, e a fase superior composta de biodiesel. O tempo esperado para a separação das fases foi de 30 minutos, em seguida pesou-se a massa de glicerol e de biodiesel obtido (SANTOS et al., 2011). Após separadas as fases o biodiesel foi transferido para um funil de separação e lavado com água destilada recentemente fervida (proporção volumétrica 1:1) até a fase aquosa apresentar uma aparência límpida.

3.4. Determinação da porcentagem de glicerina e cálculo do rendimento da produção de biodiesel

Para a caracterização do biodiesel e da glicerina, realizou-se o método analítico do periodato de sódio. A amostra de glicerina ou biodiesel foi diluída com água destilada e a neutralizou-se com hidróxido de sódio 0,05 M. Posteriormente adicionou-se a solução de periodato de sódio, e a armazenou em um local escuro. Em seguida, titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,125 M fatorada.

Para calcular o rendimento do biodiesel é necessário calcular a porcentagem de glicerina obtida na amostra da fase inferior da separação, o cálculo é realizado de acordo com a equação (4).

$$\%_{\text{glicerina}} = \frac{9,209C_{\text{NaOH}}f_{\text{NaOH}}(V_a - V_b)}{W} \quad (4)$$

Para determinar a massa teórica de glicerina, calcula-se

o número de mols do óleo e multiplica pela massa molar da glicerina. As equações (5) e (6) representam essa descrição. E para o cálculo da massa real da glicerina e o rendimento do biodiesel, utiliza-se a equação (7) e (8) respectivamente:

$$n_{\text{óleo}} \left(\frac{g}{\text{mol}} \right) = \frac{m_{\text{óleo}}}{M_{\text{óleo desejado}}} \quad (5)$$

$$m_{\text{glicerinato}}(g) = n_{\text{óleo}} M_{\text{glicerina}} \quad (6)$$

$$m_{\text{glicerina real}}(g) = m_{\text{fase inferior}} \frac{\%_{\text{glicerina}}}{100} \quad (7)$$

$$\%_{\text{rendimento}} = \frac{m_{\text{real}}}{m_{\text{teórica}}} 100 \quad (8)$$

3.5. Potencial Econômico

O potencial econômico de um processo representa a rentabilidade potencial, ou seja, a probabilidade de um processo gerar lucro. Representa que o processo gera lucro podendo ser estudadas ou não novas rotas para síntese para aumentar ainda mais o potencial econômico. (TURTON et al., 2008).

Para a determinação do potencial econômico do biodiesel produzido a partir de óleo de soja refinado e óleo de soja residual sem tratamento, utilizou-se a equação (9).

$$PE = \frac{\text{Preço de produtos} - \text{Custo de materia prima} \left[\frac{\text{US\$}}{\text{kg}} \right] \text{ ou } \left[\frac{\text{R\$}}{\text{kg}} \right]}{m_{\text{produto principal}}} \quad (9)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Realizou-se os ensaios de índice de saponificação e índice de acidez para caracterização dos óleos de soja refinado, residual sem tratamento e residual tratado. Os resultados estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados obtidos na caracterização do óleo de soja.

AMOSTRAS	I.A. (mg KOH/g amostra)	I.S. (mg KOH/g amostra)	Massa Molar (g/mol)
Óleo refinado	0,340 ± 0,010	189,406 ± 0,762	890,825
Óleo não tratado	6,406 ± 0,224	171,171 ± 1,931	1,021,636
Óleo tratado via esterificação	0,632 ± 0,001	182,160 ± 0,720	927,290
Óleo tratado com NaCl	5,259 ± 0,400	-	-

O óleo refinado apresentou um índice de acidez dentro do esperado, já que o valor máximo permitido nos óleos e gorduras refinados é de 0,6 mg_{KOH}/g amostra (ANVISA, 2005). Já o óleo residual não tratado apresentou um índice de acidez muito elevado, necessitando de um tratamento antes de prosseguir com a síntese do biodiesel. Após realizar os dois tipos de tratamentos no óleo residual (tratamento com NaCl e esterificação), foi possível concluir que o tratamento mais eficiente foi o de esterificação, pois diminuiu significativamente o índice de acidez. O teste de índice de acidez é essencial na

análise do óleo de soja, pois um óleo que apresenta um elevado índice de acidez possui uma menor qualidade, já que os ácidos graxos causam deterioração do óleo, prejudicando a qualidade do biodiesel produzido a partir do mesmo.

Para a caracterização do biodiesel, determinou-se o rendimento e realizou-se os ensaios de índice de acidez, massa específica, ponto de entupimento, viscosidade e ponto de fulgor. Os resultados estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados obtidos na síntese do biodiesel.

ENSAIOS	Óleo refinado	Óleo tratado	Óleo não tratado
RENDIMENTO (%)	98,45	98,10	90,77
I.A. (mg KOH/g amostra)	0,338	0,340	0,983
Massa Específica (g/cm ³)	0,8808	0,8863	0,8788
Ponto de entupimento (°C)	- 7,0	- 5,0	- 4,0
Viscosidade (mm ² /s)	3,843	4,388	6,181
Ponto de Fulgor (°C)	31	36	44

A Tabela 3 apresenta os valores de referência estabelecidos pela ANP para cada propriedade do biodiesel analisada.

Tabela 3 – Propriedades do biodiesel estabelecidas pela ANP.

LIMITES DA ANP	
Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)	3,0 a 6,0
Massa Específica a 20 °C (g/cm ³)	0,850 a 0,900
Ponto de Entupimento, máx. (°C)	19
Ponto de Fulgor, min. (°C)	100
Índice de acidez (mgKOH/gamostra)	0,5

Percebe-se que os rendimentos do biodiesel proveniente do óleo refinado e do óleo residual não tratado são parecidos. Uma possível justificativa para o rendimento inferior do biodiesel a partir do óleo residual tratado é o fato de possuir traços de ácido sulfúrico que foi utilizado para o tratamento do óleo, que consome parte do catalisador básico utilizado.

Comparando os valores obtidos da viscosidade do biodiesel proveniente de cada óleo e o valor de referência de acordo com a norma estabelecida pela ANP, observa-se que o único biodiesel que não se enquadra nessa norma é o biodiesel proveniente do óleo sem tratamento, já que a faixa de valor requerida para a viscosidade é de 3,0 a 6,0 mm²/s. A possível justificativa é o fato dos ácidos graxos livres e hidroxilas implicarem no aumento acentuado da viscosidade. Em relação a massa específica a 20°C todas as amostras estão dentro da norma que exige um valor na faixa de 0,850 a 0,900 g/cm³.

Analisando o índice de acidez, observa-se que somente o biodiesel proveniente do óleo residual não tratado não está adequado, já que a norma exige que o índice de acidez tenha no máximo 0,5 mgKOH/gamostra, o fato do óleo sem tratar possuir um valor muito alto de índice de acidez pode justificar o valor inadequado do biodiesel proveniente desse óleo. Em relação ao ponto de fulgor, observa-se que todas as amostras estão fora do valor estabelecido da ANP que é de no mínimo 100°C, uma possível justificativa para esses valores é a existência de álcool nas amostras, exigindo uma purificação mais eficiente.

O anuário da ANP de 2016 informa o preço médio do biodiesel, em R\$/L, para o ano de 2015 no valor de R\$2,40/L. Já a ABIQUIM informa o preço médio do metanol anidro e do hidróxido de potássio para o ano de 2015, nos valores de R\$1,21/kg e R\$2,91/kg, respectivamente. Segundo Gomes,

Lima e Rezende (2008), os valores referentes aos óleos de soja refinado e residual são, R\$1,70/L e R\$0,63/L, respectivamente. Os dados de custos e de quantidades utilizadas para efetuar o cálculo do potencial econômico se encontram nas tabelas 4 a 6.

Tabela 4 – Dados e preços para o óleo de soja refinado.

Composto	Preço	Quantidade
Biodiesel	R\$/L 2,40	3.016.320,7 m ³
Metanol	R\$/kg 1,21	871.654,9 t
Óleo de Soja Refinado	R\$/L 1,70	3.061.027,0 m ³
Hidróxido de Potássio	R\$/kg 2,91	24.265,4 t

Tabela 5 – Dados e preços para o óleo de soja residual sem tratamento.

Composto	Preço	Quantidade
Biodiesel	R\$/L 2,40	3.024.365,3 m ³
Metanol	R\$/kg 1,21	764.793,5 t
Óleo de Soja Residual	R\$/L 0,63	3.061.027,0 m ³
Hidróxido de Potássio	R\$/kg 2,91	24.416,9 t

Tabela 6 – Dados e preços para o óleo de soja residual com tratamento.

Composto	Preço	Quantidade
Biodiesel	R\$/L 2,40	2.774.705,4 m ³
Metanol	R\$/kg 1,21	758.322,7 t
Óleo de Soja Residual	R\$/L 0,63	3.061.027,0 m ³
Ácido Sulfúrico	R\$/kg 0,06	80.700,9 t
Hidróxido de Potássio	R\$/kg 2,91	24.210,3 t

Através dos dados econômicos e de balanço material apresentados acima calcula-se o potencial econômico básico para os processos utilizando óleo de soja refinado, residual sem tratamento e residual com tratamento resultando, respectivamente, esses valores estão apresentados na Tabela 7, a seguir.

Tabela 7 – Valores dos potenciais econômicos dos processos.

Substancia	Potencial Econômico (R\$/kg)
Óleo de Soja Refinado	0,34
Óleo de Soja Residual sem tratamento	1,71

Óleo de Soja Residual com tratamento

1,63

Analisando os dados obtidos observa-se que a produção de biodiesel é rentável já que os valores foram positivos tanto para o óleo de soja refinado quanto para o óleo de soja residual sem tratamento e óleo de soja residual tratado. Assim sendo, é possível uma análise mais aprofundada nos métodos utilizados no tratamento da glicerina, já que é um subproduto com valor agregado ou até novas rotas de produção para que se obtenha um maior potencial econômico e consequentemente uma maior rentabilidade.

5. CONCLUSÃO

Através dos procedimentos de caracterização tanto para o óleo de soja refinado, quanto para o óleo residual de fritura (com e sem tratamento), foi possível verificar se a matéria prima estava adequada para a utilização e propor tratamentos necessários. Após realizado o índice de acidez do óleo residual sem tratamento verificou-se um índice de acidez de 6,406 mgKOH/gamostra, realizou-se um tratamento via esterificação, diminuindo o índice de acidez para 0,632 mgKOH/gamostra.

Após realizada a síntese do biodiesel proveniente de cada óleo em estudo, foi realizado o método do periodato para determinar o rendimento do biodiesel e obteve-se um rendimento de aproximadamente 98,45%, 98,10% e 90,77% para o biodiesel proveniente do óleo refinado de óleo residual sem tratamento e do óleo residual tratado, respectivamente. Os resultados foram satisfatórios já que seus valores deram próximos ao do artigo utilizado como referência para a síntese do biodiesel.

Analisando o potencial econômico conclui-se que a produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura é rentável, uma vez que seus valores deram positivos. Vale ressaltar que o subproduto (glicerina) após tratado pode ser utilizado e dessa forma acrescentado na análise do potencial econômico, tornando o processo mais rentável.

Comparando os valores obtidos das propriedades de cada amostra de biodiesel com a norma da ANP e analisando os aspectos ambientais, foi possível concluir que o biodiesel que mais se adequa é o proveniente do óleo residual de fritura tratado, é importante ressaltar a necessidade de um tratamento mais eficaz para a purificação do biodiesel, em vista que todas as amostras apresentaram ponto de fulgor abaixo do estabelecido pela ANP.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Universitário FEI pelo suporte para o desenvolvimento do trabalho.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Thaís dos Santos. **Estudo da reação de transesterificação de óleo de soja e pinhão-manso por metanólise e etanólise empregando diversos**

catalisadores. 106 f. 2016. Pós-Graduação (Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2016. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/139549/almeida_ts_me_ilha.pdf?sequence=5&isAllowed=y>. Acesso em: 19 maio 2017.

BIODIESELBR. **O que é biodiesel?** 2006. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel>> Acesso em 25 mar. 2017.

BRIEU, Thomas Pierre. **Programa nacional de produção e uso de biodiesel: um balanço da primeira fase até 2008.** 2009. 163 f. Programa de pós-graduação (Pós-graduação em energia -IEE, EP, IF, FEA) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

DA SILVA, T A. R.; NETO, W. B. Estudo da Redução da Acidez do Óleo Residual para a Produção de Biodiesel Utilizando Planejamento Fatorial Fracionado. **Revista Virtual de Química**, Minas Gerais, v. 5, n. 5, p. 828-839. Disponível em: <http://rvq.sbjq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=373>. Acesso em: 28 jun. 2017.

ENCARNAÇÃO, Ana Paula Gama. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica.** 2008. 144 f. Dissertação (Mestrado em tecnologia de processos químicos e bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <<http://tpqb.eq.ufrj.br/download/biodiesel-via-trans-e-hidroesterificacao.pdf>>. Acesso em: 21 mar. 2017.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. **Biodiesel de Soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica.** 2007. Universidade Federal da Bahia, 2007. *Química Nova*, Vol. 30, No. 5, p.1369-1373, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a53v30n5>>. Acesso em: 25 mar. 2017.

GUIMARÃES, R.; GOUVÊA, C. A. K.; PROENÇA, M. B. **Purificação de biodiesel produzido com óleo de fritura por sorção em vermiculita.** 2013. Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br/s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobec-ic/03-ts-064.pdf>>. Acesso em 19 maio. 2017.

INOCÊNCIO, C. V. **Processos biotecnológicos para produção de biodiesel a partir do óleo de soja e etanol anidro.** 2016. 57 f. Iniciação Científica (Graduação em Engenharia Química) – Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo.

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

KUNZLER, Andreia Alaíde; SCHIRMANN, Angélica. **Proposta de reciclagem para óleos residuais de cozinha a partir da fabricação de sabão.** 2011. 37 f. TCC (Graduação em tecnologia em gestão ambiental) – Universidade Tecnologia Federal do Paraná, Paraná, 2011. Disponível em:

- <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/524/1/MD_COGEA_2011_2_11.pdf>. Acesso em: 21 mar. 2017.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Biodiesel: o que é biodiesel.** Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/perguntas.html>>. Acesso em: 25 mar. 2017.
- MOREIRA, Ana Luísa de Vasconcelos. **Produção de biodiesel a partir de gordura de frango.** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Porto, Porto, 2009. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/57755/1/000136502.pdf>>. Acesso em: 19 maio 2017.
- OLIVEIRA, J. A. B.; AQUINO, K. A. S. Óleo residual de frituras: impactos ambientais, educação e sustentabilidade no biodiesel e sabão. **X Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão da Universidade Federal Rural de Pernambuco – Jopex 2010**, Recife. Disponível em: <<http://www.sigeventos.com.br/jepex/incricao>>. Acesso em: 21 mar. 2017.
- PINHEIRO, I. L.; COSTA, S. L. F.; SERPA, R. C. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** 2009. Universidade Federal da Bahia, 2009. *Química Nova*, Vol. 32, No. 6. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000600044>. Acesso em: 18 ago. 2017.
- RABELO, Renata Aparecida; FERREIRA, Osmar Mendes. **Coleta seletiva de óleo de fritura para aproveitamento industrial.** 2008. 21 f. – Universidade Católica de Goiás, Departamento de Engenharia – Engenharia Ambiental. Goiânia. 2008. Disponível em: <<http://www.ucg.br/ucg/prope/cpgss/ArquivosUpload/36/file/Continua/COLETA%20SELETIVA%20DE%20%C3%93LEO%20RESIDUAL%20DE%20FRITURA%20PARA%20AP%20E2%80%A6.pdf>>. Acesso em: 25 mar. 2017.
- RIBEIRO, Wagner Costa. **Mudanças climáticas, realismo e multilateralismo.** p.75-84. 2002. Pós-Graduação (Pós-Graduação em Ciências Ambientais) – Universidade de São Paulo, São Paulo 2002.
- SANTOS, O. Rafael; COMPRI, G. Ivo; MORANDI-GIANNETTI, A. Andreia; TORRES, B. Ricardo. Optimization of the Transesterification Reaction in Biodiesel Production and Determination of Density and Viscosity of Biodiesel/Diesel Blends at Several Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, São Paulo, v. 56, n. 9, p. 2030-2038, 24 fev. 2011. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/je1010399>>. Acesso em: 27 jun. 2017.
- SILVA FILHO, João Batista da. **Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (ORG) em reator químico de baixo custo.** 57f. 2010. Pós-Graduação (Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 2010. Disponível em: <<http://www.utfpr.edu.br/curitiba/estruturauniversitaria/diretorias/dirppg/programas/ppgem/banco-teses/dissertacoes/2010/FILHOJoaoBatistadaSilva.pdf>>. Acesso em: 20 maio 2017.
- TURTON, R.; BAILE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes.** 3. ed. Boston: Prentice Hall, 2009.
- WEGNER, Aline Celuppi. **Obtenção e caracterização de biodiesel com método “tdsp modificado” utilizando mistura de etanol/metanol.** 65f. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/104886/000940624.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 19 maio 2017.