

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

PATRICIA DE LIMA MORAIS DA SILVA

**ESTUDO DA CATÁLISE BÁSICA NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL
A PARTIR DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2014

PATRICIA DE LIMA MORAIS DA SILVA

**ESTUDO DA CATÁLISE BÁSICA NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL A
PARTIR DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Ms. Pedro Paulo Pereira.

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Estudo da catálise básica na obtenção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° **2.4/2013-B**.

Fizeram parte da banca os professores.

Ms. Pedro Paulo Pereira

Dra. Letícia Ledo Marciniuk

Daniele Reineri

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as bênçãos que tenho recebido principalmente durante esses quatro anos de estudo.

Agradeço a minha mãe Marlene por toda a educação recebida e também ao meu padrasto Marcos, sem eles dois não teria chegado onde estou hoje, obrigada pelos conselhos, confiança, apoio e sustento.

Agradeço aos meus orientadores: Professor Ms. Pedro Paulo Pereira e Professora Dra. Leticia Ledo Marciniuk por toda ajuda e conhecimento. Agradeço também ao professor Dr. Vanderlei Aparecido de Lima pela ajuda na interpretação dos dados pelo programa Statistica 8.0.

Aos funcionários do LAQUA, pelas análises de reagentes e produtos constantes desse TCC. Principalmente a Roberta Roncatti e Otto Heinz pela ajuda.

Aos funcionários do Laboratório de Química, da UTFPR Pato Branco, pela cessão das instalações para realização dos ensaios para produção do biodiesel.

As minhas amigas Barbara e Cristiane por todo incentivo, amizade e companheirismo durante o curso.

Enfim, a todos que acreditaram nesta vitória.

RESUMO

SILVA, Patricia L. M. da. Estudo da catálise básica na obtenção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura. 2014. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2014.

A crescente demanda por energia sustentável tem levado a busca por novas fontes alternativas como o biodiesel, por se tratar de um combustível de origem vegetal, ou seja, fontes renováveis. O óleo residual proveniente do processo de fritura tem sido bastante utilizado como matéria-prima para produção de biodiesel por se tratar de um resíduo que tem gerado muitos problemas em relação ao seu descarte inadequado. Neste estudo, foi avaliada a produção de biodiesel etílico, a partir de óleo residual de fritura, pela transesterificação por catálise básica homogênea. Foi utilizado NaOH e KOH como catalisadores, razão molar óleo/etanol 1:6 e 1:9, quantidade em massa de catalisador 0,5% e 1,5% e a reação conduzida a 45 °C por 45 min. O objetivo é avaliar as melhores condições para produção de um biodiesel com rendimento aceitável e com qualidade que seguem as normas especificadas pela agência nacional do petróleo. Os rendimentos foram acima de 64% onde o melhor rendimento obtido foi de 94,61% utilizando o 0,5% de KOH e razão molar 1:9. A quantidade em massa de catalisador foi a variável que mais mostrou influência no rendimento da reação, assim como na cor e na acidez do biodiesel. Apesar do tipo de catalisador não ter tanta influência no rendimento, os resultados mostraram que o KOH é mais eficiente do que o NaOH, em termos de rendimento.

Palavras-chave: Óleo residual de fritura. Biodiesel. Catalisador.

ABSTRACT

SILVA, Patricia L. M. da. Estudo da catálise básica na obtenção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura. 2014. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2014.

The growing demand for sustainable energy has taken the search for new energy sources such as biodiesel, because it is a fuel of vegetable origin, renewable sources. The residual oil from the cooking process has been widely used as raw material for biodiesel production because it is a residue that has generated many problems regarding their improper disposal. In this study, we evaluated the production of ethyl biodiesel from waste frying oil by the transesterification homogeneous base catalysis. NaOH and KOH was used as catalyst, the molar ratio oil/ethanol 1:6 to 1:9, the amount of catalyst 0.5% and 1.5% and the reaction conducted at 45 ° C for 45 min. The goal is to determine the best conditions for producing a biodiesel with acceptable performance and quality that follow the standards specified by the National Agency of Petroleum. The yields were above 64%, the best yield was 94.61% using 0.5% KOH and 1:9 molar ratio. The amount of catalyst was the variable that further shown influence on the reaction yield, as well as the color and acidity of biodiesel. Although the type of catalyst does not have much influence on the yield, the results showed that KOH is more efficient than NaOH in terms of yield.

Keywords: Residual Oil cooking. Biodiesel. Catalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de reação de formação de um triacilglicerol.....	14
Figura 2 – Esquema de reação de transesterificação	19
Figura 3 - Etapas da transesterificação.....	20
Figura 4 - Fluxograma da produção de biodiesel	23
Figura 5 - Reação de transesterificação.....	26
Figura 6 - Decantação do Biodiesel	26
Figura 7 - Aquecimento do Biodiesel na Estufa.....	27
Figura 8 - Óleo utilizado	29
Figura 9 - Amostras do Biodiesel	32
Figura 10 - Gráfico de Pareto padronizado para o rendimento da reação de transesterificação do óleo residual de fritura em função da concentração de catalisador, razão molar óleo/álcool e tipo de catalisador.	36
Figura 11 - Superfície de resposta do rendimento da reação de transesterificação do óleo residual de fritura em função (a) da razão molar e concentração de catalisador; (b) tipo de catalisador e concentração de catalisador; (c) tipo de catalisador e razão molar.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estudo das variáveis do planejamento fatorial	24
Tabela 2 – Estudo dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial 2 ³	25
Tabela 3 – Características físico-químicas do óleo	30
Tabela 4 – Índice de acidez (IA) e Ácidos Graxos Livres (AGL) determinados para o biodiesel	33
Tabela 5 – Umidade e voláteis do biodiesel.....	34
Tabela 6 – Densidade do Biodiesel.....	34
Tabela 7 – Rendimento do Biodiesel produzido	35

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
AG	Ácidos Graxos
AGL	Ácidos Graxos Livres
IA	Índice de Acidez
KOH	Hidróxido de Potássio
NaOH	Hidróxido de Sódio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 ÓLEOS E GORDURAS	14
3.2 ÓLEO DE SOJA	15
3.3 ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA	16
3.4 BIODIESEL	17
3.5 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	19
3.5.1 Catalisadores	21
4 METODOLOGIA	23
4.1 COLETA E FILTRAGEM DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA	23
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO	24
4.3 OBTENÇÃO DO BIODIESEL	24
4.3.1 Reação de Transesterificação	25
4.3.2 Separação das Fases	26
4.3.3 Secagem	27
4.4 RENDIMENTO DA REAÇÃO	27
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO	29
5.2 PRODUÇÃO DO BIODIESEL	31
5.3 COR DAS AMOSTRAS	31
5.4 ÁCIDOS GRAXOS LIVRES E ÍNDICE DE ACIDEZ	32
5.5 TEOR DE UMIDADE E VOLÁTEIS	33
5.6 DENSIDADE	34
5.7 RENDIMENTO	35
6 CONCLUSÃO	39
REFERÊNCIAS	41
ANEXO A	46
ANEXO B	47

1 INTRODUÇÃO

O petróleo destaca-se como a principal matéria-prima, quando se trata da matriz energética nacional e mundial. Porém várias questões têm sido levantadas em torno de sua escassez por não se tratar de uma fonte renovável de energia, principalmente após a crise do petróleo na década de 70 que afetou drasticamente a economia mundial. Por isso com o aumento da demanda de energia tornou-se necessária a busca por novas fontes renováveis para a total ou parcial substituição dos combustíveis de origem fóssil, onde estes além de serem esgotáveis causam grandes danos ao meio ambiente (DELATORRE et al., 2011, p.22).

Nessa busca, o biodiesel surge como alternativa para combustível, ele é compatível ao diesel de petróleo e ainda apresenta as vantagens de um alto poder de lubricidade, não apresenta enxofre e aromáticos e reduz a emissão de gases poluentes, diminuindo impactos ambientais. Seu caráter renovável deve-se a sua matéria-prima para produção, óleos vegetais e gorduras animais, ou seja, fontes renováveis e inesgotáveis. No Brasil existem várias matérias-primas que podem ser utilizadas na produção do biodiesel, entre elas, a soja representa 90% na produção de óleos vegetais, o dendê, coco e o girassol se destacam pelo expansivo rendimento e a mamona pela resistência à seca (CHRISTOFF, 2006, p. 12).

A produção de biodiesel vem aumentando significativamente, e o Brasil por ser um país de grande biodiversidade tem potencial para ser um grande exportador mundial, levando o mercado energético brasileiro gerar cerca de mais de 1 milhão de empregos se estimarmos 6% de participação da agricultura familiar na produção de oleaginosas, tornando uma alternativa importante para a redução da pobreza no país (LIMA, 2004, p. 12).

O óleo residual proveniente do processo de fritura, tem sido de grande atrativo para a produção do biodiesel, pois além de que os resíduos são matérias-primas que não apresentam custo, a reciclagem como biocombustível retiraria um poluente que atualmente é descartado na natureza, dando um destino mais adequado ao resíduo, resolvendo ao mesmo tempo problemas econômicos e ambientais (COSTA NETO et al., 2000). O uso de óleos usados também apresenta vantagem de cunho tecnológico pelo fato de não precisar do processo de extração do óleo, já que se trata de um resíduo (CHRISTOFF, 2006, p. 14).

Segundo dados da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (Abiove), divulgados em 2012, o Brasil produz 57 milhões de toneladas de óleo vegetal comestível por ano (ABIOVE, 2014). Cada litro despejado em rios ou lagos polui mais de 25 mil litros de água, provocando além de graves problemas ambientais, mau funcionamento das estações de tratamento de água (FELIZARDO, 2003).

Com o propósito de que a produção do biodiesel a partir de óleos residuais de fritura seja de grande atrativo para um processo alternativo na reciclagem desse resíduo, este trabalho tem por objetivo produzir o biodiesel a partir do óleo residual de fritura por transesterificação etílica utilizando catálise básica, a fim de se obter melhores rendimentos e de comparar o comportamento entre hidróxido e sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), sob diferentes condições reacionais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo produzir o biodiesel a partir do óleo residual de fritura por transesterificação etílica utilizando catálise básica, a fim de avaliar o rendimento e a qualidade do biodiesel produzido, sob diferentes condições reacionais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar e filtrar o óleo residual de fritura;
- Caracterizar o óleo coletado;
- Produzir o biodiesel;
- Purificar o biodiesel;
- Determinar o rendimento da reação;
- Caracterizar o Biodiesel produzido;
- Avaliar a qualidade do biodiesel;
- Interpretar a influência e significância das variáveis experimentais sobre o rendimento mássico.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ÓLEOS E GORDURAS

Óleos vegetais e gorduras animais são insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos e se diferenciam por seu estado físico, o óleo é líquido em temperaturas ambientes, enquanto a gordura é caracterizada por ser sólida (MORETTO; ALVES, 1998). Esta diferença no estado físico deve-se a composição química dos produtos, onde o ponto de fusão está relacionado com o número de carbonos, insaturações, posição dessas insaturações e configuração cis/trans na cadeia do ácido graxo. (ANDRADE, 2009) (GARCIA, 2006, p. 7). Óleos e gorduras apresentam em sua composição uma mistura de ácidos graxos (AG) saturados, monoinsaturados e polinsaturados (ARAÚJO, 2008).

Os óleos e gorduras possuem principalmente em sua composição química os triacilgliceróis que também são conhecidos como triglicerídeos, são ésteres de AG de diferentes tipos com glicerol, também chamado de glicerina. Os AG têm grande influência sobre as propriedades dos óleos e gorduras (KNOTHE et al., 2006, p. 1).

Na formação do triacilglicerol os três grupamentos hidroxila do glicerol formam ligações éster com três moléculas de AG, ou seja, ocorre uma reação de esterificação (ARAÚJO, 2008) que pode ser catalisada por enzimas ou por ácidos (MERÇON, 2010, p. 78).

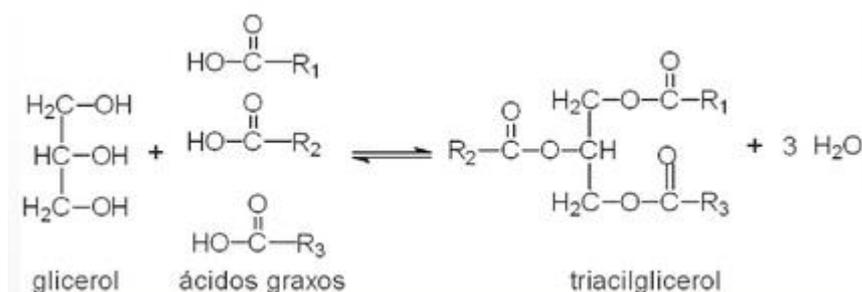


Figura 1 – Esquema de reação de formação de um triacilglicerol

Fonte: Merçon (2010)

Os AG que não se encontram ligados ao glicerol são chamados de ácidos graxos livres (AGL), eles são responsáveis pela acidez dos óleos e gorduras, e fazem parte de 0,3 a 2,0% da composição do óleo ou até mais para óleos usados (FELIZARDO, 2003, p. 5).

Os lipídios possuem propriedades químicas como: índice de acidez e índice de saponificação. O índice de acidez que é o número de miligramas de uma base, necessários para neutralizar os AGL de um grama de óleo está diretamente relacionado à natureza, qualidade, grau de pureza, processamento e principalmente com as condições de conservação do óleo. O índice de saponificação, que são miligramas de uma base, necessários para saponificar um grama de óleo, é influenciado pela quantidade de AG, aumentando bruscamente o índice quanto menor for seu peso molecular (MORETTO; ALVES, 1998). Na saponificação a formação de sabões ocorre quando os triacilgliceróis passam por um processo de hidrólise alcalina (ANDRADE, 2009).

3.2 ÓLEO DE SOJA

Atualmente, a soja predomina o mercado mundial tanto como proteína vegetal quanto como óleo comestível. O óleo de soja surgiu como subproduto na produção do farelo da soja, tornando-se o mais utilizado no mercado de óleos. (MORETTO; ALVES, 1998). Além disso, é a matéria-prima em maior abundância no Brasil para a produção do biodiesel (DIB, 2010, p. 12), sendo que cerca de 90% da produção de óleo no país vem da soja (LIMA, 2004, p. 15). O estado do Paraná, segundo maior produtor de soja no país, concentra uma produção de 15,4 milhões de toneladas por ano, segundo a safra de 2010/2011(EMBRAPA, 2013).

O óleo de soja comercial contém em sua composição cinco AG principais: palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3), sendo eles responsáveis por mais de 95% de teor total de AG presentes no óleo (COSTA NETO et al., 2000, p. 532).

3.3 ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

Os óleos residuais de fritura são compostos principalmente por triacilgliceróis juntamente com outros componentes como AGL, água, esteróis, fosfolipídios e outras impurezas oriundas de reações hidrolíticas e oxidativas (RAMOS et al, 2011, p. 389). Além disso, são produtos caracterizados por suas modificações físicas, que incluem escurecimento, aumento na viscosidade, redução do ponto de fumaça e formação de espuma (SANIBAL; FILHO, 2002, p. 50). Na fritura o óleo é exposto a três agentes principais que causam alterações em sua composição, sendo eles: a água (alterações hidrolíticas), oxigênio (alterações oxidativas) e a temperatura (alterações térmicas). Na hidrólise ocorre formação de AGL, monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol através da quebra de ligações éster. A oxidação ocorre quando o oxigênio reage com AG insaturados. Outro processo degradativo é a polimerização, onde duas ou mais moléculas de AG combinam-se por causa da oxidação e temperatura elevada. Períodos curtos de fritura são mais destrutivos que os períodos longos, devido à formação de peróxidos e também por causa do resfriamento e reaquecimento que aumenta a absorção de oxigênio, favorecendo reações oxidativas durante o processo (MORETTO; ALVES, 1998).

A ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) propôs algumas recomendações na utilização e descarte do óleo utilizado em frituras a fim de reduzir sua decomposição, prolongar a durabilidade e diminuir os fatores de risco à saúde. Ressaltando a não reutilização do óleo, caso haja necessidade é indicado às seguintes recomendações:

- Temperatura máxima de 180 °C;
- Fritar por somente um longo período, invés de períodos curtos;
- Evitar o contato do óleo quente com o oxigênio;
- Evitar misturar o óleo usado com um óleo novo;
- O óleo deve ser armazenado em recipientes fechados e protegidos da luz durante seus intervalos de uso;
- Filtrar o óleo no término de seu uso;
- Ao observar fumaça, espuma, escurecimento na cor, odor e sabor característico durante a fritura, o óleo deve ser descartado;

- Os recipientes de fritura devem ter cantos arredondados e ser de material resistente e inerte.
- O óleo não deve ser descartado na rede de esgoto. Recomenda-se que os óleos domésticos sejam descartados juntamente com o lixo orgânico. Os usados por estabelecimentos comerciais, como as redes de fast-food e restaurantes, devem entrar em contato com alguma empresa que faz o recolhimento do óleo para seu devido tratamento (ANVISA, 2004).

Uma alternativa de reciclagem desses óleos usados em fritura seria a utilização destes como matéria-prima para produção de biodiesel. Esta seria uma forma limpa de se obter energia renovável, além de favorecer questões ambientais ao se evitar o descarte incorreto desses óleos (DIB, 2010, p.13)

De acordo com Christoff (2006, p.14) existem três vantagens de se utilizar óleos residuais para a produção do biodiesel: não necessita de um processo de extração do óleo, a matéria-prima não possui custo por se tratar de um resíduo e traz benefícios ao meio ambiente por não ser descartado inadequadamente na natureza.

3.4 BIODIESEL

De acordo com a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel é definido como “um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais” podendo substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de petróleo (ANVISA, 2008), ele pode ser utilizado em motores a diesel sem alterações mecânicas e sem perdas de potência e rendimento (BARBOSA, 2009).

O primeiro motor a diesel criado por Rudolf Diesel foi concebido originalmente para funcionar com óleos vegetais. Em 1900 durante a Exposição Mundial de Paris o motor foi apresentado funcionando com óleo de amendoim, porém o uso de óleos vegetais foi superado pelo óleo diesel derivado de petróleo que naquela época tinha mais atrativo técnico e econômico. Atualmente, aspectos ambientais têm sido mais privilegiados, o que levou o retorno do combustível renovável na matriz energética mundial (BIODIESELBR, 2013).

O biodiesel emite menos poluente que o diesel por ser biodegradável e praticamente livre de enxofre e aromáticos e por não ser tóxico (BIODIESELBR, 2013). Além disso, possui propriedades compatíveis com o diesel de petróleo em algumas de suas características principais: qualidade de injeção expressa em número de cetano, calor de combustão, ponto de fluidez, viscosidade cinemática, estabilidade à oxidação e lubricidade. (KNOTHE et al., 2006, p. 3).

A mistura entre o diesel e o biodiesel é representada pela letra B mais o número da quantidade de biodiesel na mistura, No Brasil, atualmente é obrigatório a adição de 5% de biodiesel ao diesel, ou seja, é usado o B5, o que significa um mercado de aproximadamente 2,4 milhões de litros (BIODIESELBR, 2013).

A produção de biodiesel reduz nossa dependência por derivados de petróleo preservando nossas reservas ao utilizar matérias-primas de ocorrência natural. (KNOTHE et al., 2006, p. 2).

No Brasil existem diversas matérias primas que podem ser utilizadas para a produção do biodiesel, entre os óleos vegetais destacam-se a mamona, dendê, girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, nabo forrageiro e a soja. Entre as gorduras animais destacam-se sebo bovino, os óleos de peixes, frango e a banha de porco. Óleos e gorduras residuais usados no processo doméstico, comercial ou industrial também são usados como matéria-prima (LIMA, 2004, p. 14).

O biodiesel pode ser obtido por pirólise, esterificação ou pela transesterificação. Porém óleos e gorduras não transesterificados não podem ser denominados “biodiesel”. A transesterificação de óleos ou gorduras é a mais empregada atualmente, uma das razões é que sua viscosidade cinemática fica muito próxima da dos combustíveis de origem fóssil. (KNOTHE et al., 2006).

Na pirólise ocorre a quebra das moléculas em elevadas temperaturas entre 450 °C e 850 °C, na ausência de oxigênio (FELIZARDO, 2003, p. 11), porém essa remoção do oxigênio no processo diminui suas vantagens ambientais em termos de emissão de poluentes, e resultando num produto mais próximo da gasolina do que do diesel (LIMA, 2004, p. 17). Na esterificação ocorre a reação entre um AG presente no óleo e um álcool, catalisado por um ácido, formando ésteres alquílicos e água. Dessa forma, através da esterificação, óleos com elevadas quantidades de AG também podem ser usados para a produção do biodiesel (MARCINIUK, 2007, p. 10).

O principal critério de qualidade do biodiesel é atender a um padrão apropriado. No Brasil este padrão foi estabelecido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em sua Resolução nº 07 de 19 de Março de 2008. Além da qualidade da matéria-prima, fatores relacionados ao processo de produção influenciam na qualidade do biodiesel. A presença de pequenas quantidades de glicerina livre que pode permanecer e se dissolver no biodiesel afetam sua qualidade, porém podem ser removidas através de etapas de lavagens aquosa, da mesma forma pequenas quantidades de álcool e catalisador remanescentes do processo são removidas pela lavagem. Processos que envolvem aquecimentos são geralmente utilizados para remoção de vestígios de água e álcool para garantir a qualidade final do biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

3.5 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O biodiesel pode ser produzido submetendo-se os óleos vegetais ou gorduras animais em uma reação química chamada transesterificação, que de modo geral é uma reação química onde uma molécula de um triacilglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, produzindo ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerina, como sub-produto. (KNOTHE et al., 2006, p. 1). O processo de transesterificação é mostrado na Figura 2.



Figura 2 – Esquema de reação de transesterificação
 Fonte: Geris (2007, p. 1370)

A reação completa ocorre numa sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são formados como produtos intermediários (DANTAS, 2006, p. 7), mostrado na Figura 3.

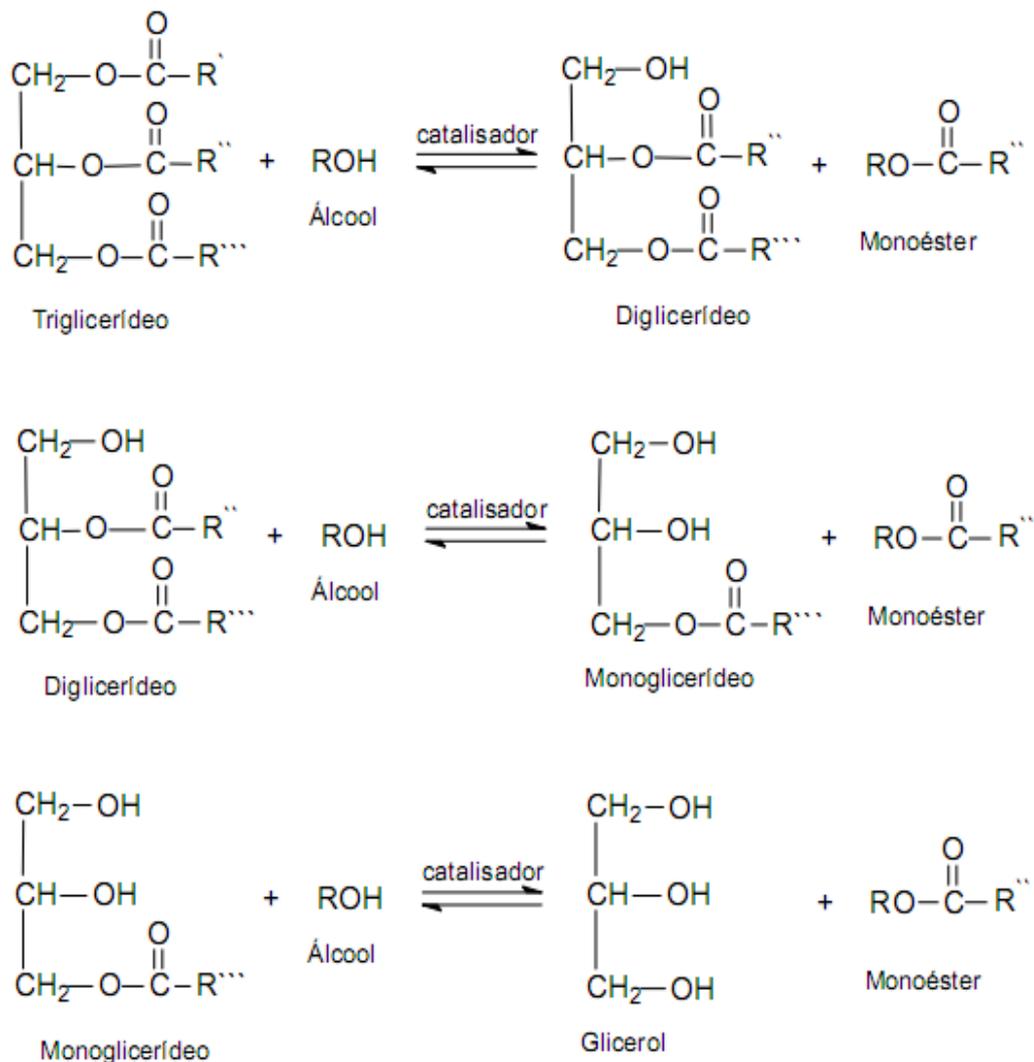


Figura 3 - Etapas da transesterificação
 Fonte: Silva (2008, p. 11).

Apesar da reação de transesterificação ser reversível, na produção do biodiesel essa reação reversa não ocorre porque o glicerol formado não é miscível, ocorrendo no sistema uma separação em duas fases (KNOTHE et al., 2006, p. 34). A glicerina torna o óleo mais denso e viscoso e com sua remoção no óleo, ele se torna mais fino, reduzindo a viscosidade (BIODIESELBR, 2013).

A estequiometria exige que cada 1 mol de um triglicerídeo requeira 3 mols do álcool. Porém o álcool é utilizado em excesso para aumentar o rendimento do biodiesel, ou seja, desloca a reação para o lado dos produtos e também para permitir sua separação do glicerol, (GARCIA, 2006, p. 16).

Os ésteres metílicos são os mais utilizados na transesterificação principalmente pelo seu baixo custo na maioria dos países (KNOTHE et al., 2006) e também pelo fato que a reação utilizando etanol é mais complexa, pois requer que o álcool seja anidro e o óleo deve apresentar baixo teor de água para que ocorra melhor separação de glicerol (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998, p. 207). Entretanto, sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol é mais vantajoso, pois ele é renovável e muito menos tóxico que o metanol (DELATORRE, 2011). O etanol também se torna mais interessante por ser produzido em larga escala no Brasil (KNOTHE et al., 2006).

Os fatores que influenciam esta reação incluem a razão molar utilizada entre o álcool e o óleo, temperatura, tempo de reação, grau de refino do óleo e presença de umidade e ácidos graxos livres. Desta forma, para se obter os rendimentos desejados deve ser feito um estudo envolvendo esses parâmetros (FREEDMAN; PRYDE; MOUNTS, 1984).

Após a reação de transesterificação ocorre a separação das fases por decantação ou centrifugação, onde a glicerina se comporta como a fase mais densa enquanto a mistura de ésteres é mais leve, o álcool em excesso pode ser recuperado nas duas fases, a glicerina obtida do processo pode ser comercializada e os ésteres passam para etapa de purificação, na qual envolve a lavagem e secagem dos mesmos, resultando enfim no biodiesel (CHRISTOFF, 2006).

3.5.1 Catalisadores

Na transesterificação pode ser utilizado catalisador ácido, básico ou enzimático podendo ser em meio homogêneo ou heterogêneo. Porém a catálise básica é mais rápida mesmo em temperaturas ambientes, tem menor custo energético, apresenta melhores rendimentos e diminui problemas relacionados a

corrosões de equipamentos, sendo assim o processo de maior predominância na indústria (GARCIA, 2006) (SILVA, 2008, p. 12).

Os catalisadores básicos mais comuns são o NaOH e o KOH (SILVA, 2008, p. 12). A reação catalisada por base tem maior sensibilidade à presença de AGL podendo formar sabões que inibem a reação ou diminuem o rendimento do processo (RAMOS et al, 2011) além de dificultar a separação da glicerina por causa da formação de emulsões (FELIZARDO, 2003, p. 18).

Uma forma de evitar a formação de sabões é a utilização de catalisadores ácidos, outra vantagem é que os ácidos catalisam também a esterificação dos AGL presentes no óleo para a produção de ésteres, aumentando consequentemente o rendimento do biodiesel (PINTO, et al., 2005, p. 1319) . Entretanto a catálise em meio ácido requer maiores energias chegando a temperaturas próximas ao ponto de ebulição do álcool utilizado, sendo necessária, na maioria das vezes, a utilização de reatores. O tempo de reação também não é muito favorecido, precisando de no mínimo 3h para melhores rendimentos. Os catalisadores mais comuns são os ácidos de Brønsted-Lowry, como ácido sulfúrico e sulfônico, sendo o ácido sulfúrico (H_2SO_4) o mais utilizado (RAMOS et al, 2011, p. 392).

Catalisadores heterogêneos também podem ser utilizados, a catálise heterogênea permite fácil purificação, possibilita a reutilização do catalisador evitando geração de resíduos e a separação da glicerina é mais simplificada (RAMOS et al, 2011, p. 397) obtendo um produto com maior grau de pureza e reduzindo custos no que se refere a redução das etapas de produção. Enfim, apresentam diversas vantagens em relação à catálise homogênea (MARCINIUK, 2007, p. 20).

Na catálise enzimática o uso de lipases como biocatalisadores “formam uma classe de enzimas que catalisam as reações de hidrólise de triacilglicerídeos”, e apresenta como vantagem a reutilização sem perder a atividade, apresentando rendimentos elevados. (MARCINIUK, 2007, p. 20). Porém, para uma aplicação industrial seria necessário estabelecer características adequadas que dependeriam de uma otimização das condições reacionais como, solvente, temperatura, pH, tipo de micro-organismo que produza a enzima, entre outros (SCHUCHARDT, SERCHELI; VARGAS, 1998, p. 202).

4 METODOLOGIA

A Figura 4 apresenta um fluxograma do processo resumido para a produção do biodiesel neste trabalho, com base na metodologia proposta por LIMA e CHRISTOFF (2010).

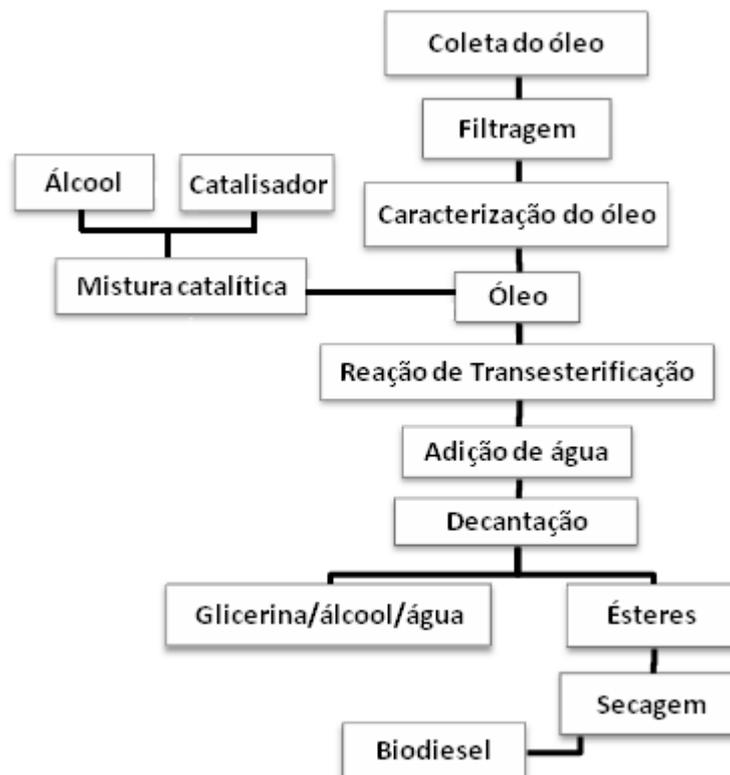


Figura 4 - Fluxograma da produção de biodiesel
 Fonte: Autoria própria

4.1 COLETA E FILTRAGEM DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

O óleo residual de fritura foi coletado da cantina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco, em um único lote de 9 litros. Posteriormente o óleo passou por um processo de filtração com peneira simples, para retirada de impurezas sólidas derivadas das frituras.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

Antes de utilizarmos o óleo para a obtenção do biodiesel foram realizadas algumas análises físico-químicas para sabermos em que condições o óleo coletado se encontrava e para cálculo de quantidade de reagentes necessários para a reação. As análises feitas foram: índice de acidez, índice de saponificação e teor de umidade e voláteis, todos de acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz de análise de alimentos, e densidade a 20 °C com o auxílio de um picnômetro de 50 mL. De acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz é possível converter a porcentagem de índice de acidez para porcentagem de AGL presentes no óleo residual de fritura residual, através da seguinte fórmula:

$$\text{Índice de acidez} = 1,99 \times \% \text{ AGL} \quad (1)$$

Este cálculo baseia-se na suposição de que o AGL em maior proporção é o ácido oleico (AOCS, 1993).

4.3 OBTENÇÃO DO BIODIESEL

A fim de verificar melhores condições na síntese do biodiesel e melhor rendimento em sua produção, foi elaborado um planejamento fatorial 2^3 para estudar as seguintes variáveis: catalisadores (NaOH e KOH); razão molar óleo/álcool (1:6 e 1:9) e porcentagem em massa de catalisador (m/m) (0,5% e 1,5%). Resultando em 8 experimentos que foram realizados em duplicatas, como mostra a Tabela 1. e 2.

Tabela 1 – Estudo das variáveis do planejamento fatorial

Variável	(-)	(+)
Quantidade de catalisador	0,5%	1,5%
Razão molar	1:6	1:9
Catalisador	NaOH	KOH

Tabela 2 – Estudo dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial 2³

Ensaio	Quantidade de Catalisador	Razão Molar	Catalisador
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

4.3.1 Reação de Transesterificação

Para a realização da reação de transesterificação, 100g do óleo foram colocados em um béquer sob agitação e aquecimento.

Simultaneamente uma mistura catalítica foi preparada em outro béquer contendo etanol anidro e o catalisador, nas proporções e concentração estudadas do planejamento fatorial, sob agitação e aquecimento pra completa dissolução do catalisador, formando os seguintes etóxidos conforme as reações abaixo:



Quando os dois sistemas atingiram a temperatura de 45 °C a mistura catalítica foi adicionada ao óleo dando inicio a reação em temperatura constante de 45 °C por um tempo de 45 min. Conforme mostra a Figura 5.



Figura 5 - Reação de transesterificação

4.3.2 Separação das Fases

Após a reação, o produto do béquer foi transferido para um funil de decantação para separação das fases. Posteriormente o biodiesel passou por um processo de lavagem com água destilada, com a finalidade de facilitar a separação total do biodiesel da fração água/álcool/glicerol, seguido de agitação manual para permitir um melhor contato entre as fases. Após permanecer um período de 24h de repouso ficou visível a diferença de fases: uma menos densa e clara, rica em ésteres e outra mais densa e escura, rica em glicerina. Conforme a Figura 6.

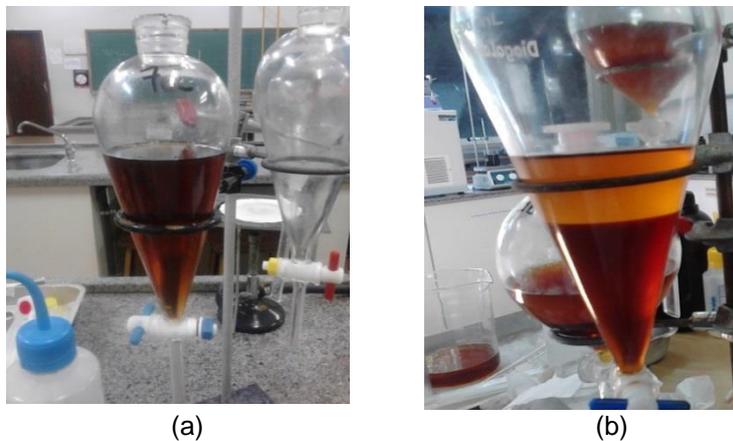


Figura 6 - Decantação do Biodiesel. Em (a) Biodiesel após a reação de transesterificação (b) Biodiesel após a decantação por 24h.

4.3.3 Secagem

Após a separação, o biodiesel passou por um processo de secagem onde vestígios de álcool e água, são retirados. A secagem foi realizada em uma estufa como mostra a Figura 7., à aproximadamente 103 °C por duas horas e resfriada em dessecador, resultando por fim, o biodiesel.



Figura 7 - Aquecimento do Biodiesel na Estufa

4.4 RENDIMENTO DA REAÇÃO

Após o aquecimento, o biodiesel de todos os experimentos foram pesados para realização do cálculo do rendimento através da estequiometria da reação, onde apesar de um excesso de etanol utilizado, apenas 3 mols são efetivamente utilizados na reação, produzindo 1 mol de glicerol e 3 mols de ésteres, dessa forma obtém-se a massa de biodiesel teórica. Posteriormente o rendimento mássico é calculado pela razão entre a massa de biodiesel obtido na prática pelo teórico.

$$\text{Rendimento (m/m\%)} = \frac{m_{\text{bio}_{\text{exp}}}}{m_{\text{bio}_{\text{T}}}} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde $m_{\text{bio}_{\text{exp}}}$ é a massa do biodiesel obtida nos experimentos e $m_{\text{bio}_{\text{T}}}$ é massa teórica do biodiesel.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

Para avaliar a qualidade do biodiesel obtido, algumas propriedades físico-químicas foram analisadas como: teor de umidade e voláteis, índice de acidez, teor de AGL e densidade a 20°C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO

A cor do óleo residual de fritura utilizado na produção de biodiesel, apesar de não ser considerado um parâmetro fundamental, fornece um indicativo da sua intensidade de utilização (CHRISTOFF, 2006). O óleo residual de fritura coletado apresentava uma cor escura e acidez elevada, que é indicativo de seu uso excessivo. Entretanto, era de aspecto límpido, o que facilitou sua filtração. Sua aparência é mostrada na Figura 8.



Figura 8 - Óleo utilizado

O índice de acidez determinado para o óleo utilizado resultou em $1,94 \text{ mg KOH g}^{-1}$ com desvio padrão de $0,120$ correspondente a $0,98\%$ de AGL expresso em ácido oleico com um desvio padrão de $0,061$.

Segundo Gerpen et al. (2004), geralmente, a presença dos AGL pode ser ignorada na transesterificação alcalina quando o teor de AGL apresenta-se menor que 1% . Já Dib (2010) e Meher et al. (2010) sugerem que em caso de presença de água no óleo, a transesterificação alcalina é recomendada quando os teores de AGL forem inferiores a 3% . E de acordo com Géris et. al (2007) pode-se utilizar catálise básica em óleo com índice de acidez até 5 mg KOH g^{-1} , óleos com valores acima

deste é recomendada a catálise ácida ou enzimática, pois quando o óleo apresenta acidez elevada, o processo de produção de biodiesel, catalisada por base, passa a competir com reações como a de saponificação. (DANTAS, 2006) (SCHUCHARDT et al.,1998). Dessa forma, pode-se afirmar que o índice de acidez e AGL no óleo de fritura utilizado não é suficientemente alta para comprometer o desempenho da transesterificação com catálise alcalina.

O índice de saponificação determinado para óleo de fritura foi de 240,34 mg KOH g⁻¹ com um desvio padrão de 0,079. Com a determinação do índice de saponificação, baseado na estequiometria, onde cada mol de óleo reage com 3 mols de hidróxido de potássio, que é a referência do índice de saponificação, conseguimos determinar a massa molar média do óleo de fritura que resultou em 700,38 g mol⁻¹. A partir da massa molar média do óleo foi possível determinar a quantidade de etanol utilizado nos experimentos.

A umidade para o óleo residual de fritura varia de acordo com o alimento a ser frito e a quantidade de vezes que é submetido à fritura. O Teor de umidade obtido para óleo de fritura utilizado foi de 0,40%, valor relativamente baixo, pois de acordo com Barros, Wust e Meier (2008) e Silva Filho (2010), óleos recém-refinados apresentam teores de umidade inferiores a 0,5%. O teor de umidade do óleo utilizado para produção de biodiesel deve ser o menor possível, pois umidade acima de 0,5% provoca a hidrólise de triglicerídeos convertendo-os em AGL, o que proporciona o aumento do teor de acidez, formação de sabão e diminuição no rendimento das reações (MOURA, 2010) (BARROS; WUST; MEIER, 2008).

O biodiesel produzido deve apresentar densidade menor do que o óleo utilizado para produção, dessa forma, a densidade do óleo residual de fritura também foi determinada, e resultou em 0,938 g mL⁻¹.

Tabela 3 – Características físico-químicas do óleo

Características	
Índice de Acidez (mg KOH g ⁻¹)	1,94 ± 0,120
Ácidos Graxos Livres (%)	0,98 ± 0,061
Índice de Saponificação (mg KOH g ⁻¹)	240,34 ± 0,079
Peso molecular (g mol ⁻¹)	700,38
Teor de Umidade (%)	0,40
Densidade (kg/m ³)	938,16

5.2 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Para a produção do biodiesel optou-se usar o etanol devido sua baixa nocividade ao meio ambiente por apresentar baixa toxicidade, além de que ele pode ser produzido por uma fonte renovável, intensificando assim o propósito deste trabalho. Desta forma, o etanol encontrava-se isento de água, pois caso contrário, dificultaria a separação da glicerina.

Durante a reação, enquanto o óleo era adicionado, foi possível observar a mudança da coloração da solução em agitação, passando para um tom “escuro e transparente”, o qual permaneceu durante os 45 min de reação. Diferentemente de Dib (2010) e Ferrari, Oliveira e Scabio (2005), que após o escurecimento da solução, a coloração passou para um tom mais “claro” durante um pequeno período de tempo (de 10 a 15 segundos).

O glicerol bruto obtido neste processo não foi caracterizado. Devido às dificuldades de purificação, a glicerina foi descartada.

Foi verificado que algumas produções apresentavam uma pequena turvação mesmo depois da separação das fases. Entretanto essa turvação acabou por desaparecer após o aquecimento em estufa, não identificando, posteriormente, qualquer problema com essas amostras, representando que essa turvação pode ter sido provocada por vestígios de água.

5.3 COR DAS AMOSTRAS

Nas condições utilizadas neste estudo, as amostras de biodiesel obtidos a partir do óleo usado em frituras apresentaram aspecto límpido de coloração amarela e marrom. A diferença na coloração das amostras pode ser observada na Figura 9.



Figura 9 – Amostras do Biodiesel

A diferença de cores entre as amostras foi causada pela quantidade de catalisador utilizada na reação, pois os ensaios utilizando 0,5% de catalisador obtiveram o biodiesel com a coloração mais escura, já os ensaios utilizando 1,5% de catalisador obtiveram o biodiesel com a coloração mais clara e amarelada. Segundo Oliveira (2008) a cor do biodiesel está associada aos compostos polares que também promovem a acidez do biodiesel. Nos resultados para o índice de acidez do biodiesel, mostrado no tópico a seguir, é observado que as amostras que obtiveram a coloração mais escura são as que ficaram com o índice de acidez mais elevado, dessa forma pode-se afirmar que o aumento da acidez promove o escurecimento do biodiesel.

5.4 ÁCIDOS GRAXOS LIVRES E ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez e AGL determinados para todos os ensaios encontram-se na Tabela 4. Observa-se que todos os valores obtidos encontram-se menores que o do óleo de fritura que apresentava $1,94 \text{ mg KOH g}^{-1}$.

Tabela 4 – Índice de acidez (IA) e Ácidos Graxos Livres (AGL) determinados para o biodiesel

Amostra	IA (%)	AGL (%)
1	0,878 ± 0,116*	0,441 ± 0,058
2	0,261 ± 0,017	0,131 ± 0,009
3	0,777 ± 0,125*	0,390 ± 0,063
4	0,347 ± 0,157	0,174 ± 0,079
5	1,270 ± 0,119*	0,638 ± 0,060
6	0,454 ± 0,167	0,228 ± 0,084
7	0,842 ± 0,013*	0,423 ± 0,007
8	0,324 ± 0,155	0,163 ± 0,078
Óleo de Fritura	1,939 ± 0,120	0,975 ± 0,061

* Índice de Acidez fora dos padrões da ANP

Na resolução nº 14 de 11 de maio de 2012 da agência nacional do petróleo (ANP) o índice de acidez aceitável para o biodiesel tem limite de 0,50%. Percebe-se que as amostras 1, 3, 5 e 7 ficaram fora deste parâmetro, com valores acima do limite imposto pela norma. Isso pode ter ocorrido pelo fato de ter sido utilizado menor quantidade de catalisador na reação para essas amostras, ou seja, a utilização de 0,5% de catalisador alcalino não foi eficiente para neutralizar totalmente os AGL presentes, mantendo o índice de acidez elevado.

Os demais ensaios, utilizando 1,5% de catalisador, mostram que, no que diz respeito ao índice de acidez, a qualidade do biodiesel é boa, pois apresentam valores dentro do limite estabelecido.

5.5 TEOR DE UMIDADE E VOLÁTEIS

Conforme a resolução nº 14 de 11 de maio de 2012 da agência nacional do petróleo (ANP) a partir do dia 1º de Janeiro de 2014, o limite máximo é de 200 mg kg⁻¹. De acordo com os resultados obtidos foi possível verificar que todas as amostras continham teor de umidade e voláteis muito superior ao permitido pela norma, o que demonstra que o processo de lavagem ou secagem utilizado foi pouco eficiente, mas pode ser corrigido, acrescentando mais uma etapa no processo de lavagem ou apenas alterando o tempo ou temperatura de secagem. O teor de

umidade e voláteis determinados para todas as amostras de biodiesel estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Umidade e voláteis do biodiesel

Amostra	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Massa de água e voláteis (g)	Umidade e Voláteis (%)
1	2,579	2,522	0,057	2,19
2	2,536	2,509	0,027	1,04
3	2,076	2,051	0,025	1,21
4	2,247	2,212	0,035	1,55
5	3,226	3,167	0,059	1,84
6	2,171	2,139	0,032	1,27
7	2,813	2,718	0,095	3,39
8	3,205	3,162	0,043	1,35
Óleo de Fritura	2,070	2,062	0,008	0,39

5.6 DENSIDADE

A densidade determinada para as amostras de biodiesel produzidas encontram-se na seguinte tabela:

Tabela 6 – Densidade do Biodiesel

Amostra	Densidade (kg/m³)
1	905,42*
2	884,59
3	891,11
4	878,65
5	920,55*
6	892,21
7	909,31*
8	890,15
Óleo de Fritura	938,16

* Densidade fora dos padrões da ANP

Um dos objetivos da reação de transesterificação é de diminuir a densidade do óleo, pois um éster maior é transformado em um éster de menor massa molecular (FERNANDES, 2011). A densidade das amostras de biodiesel produzidas apresentam-se menores que a do óleo de fritura utilizado na produção, que foi de $938,16 \text{ kg/m}^3$.

De acordo com a resolução nº 14 de 11 de maio de 2012 da agência nacional do petróleo (ANP) a densidade aceitável para o biodiesel deve estar entre 850 e 900 kg/m^3 . Entretanto, as amostras 1, 5 e 7 deram resultados acima das especificações exigidas, isso se deve ao fato dessas amostras terem sido as que apresentaram maior teor de umidade, ou seja, a presença de água no biodiesel influencia na sua densidade.

5.7 RENDIMENTO

O rendimento mássico foi calculado baseado na estequiometria da reação e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7. O objetivo é obter o maior valor possível, pois este significa um melhor aproveitamento da matéria-prima. Outro objetivo é verificar a influência que o catalisador, quantidade de catalisador e a razão molar óleo/etanol têm sobre quantidade de biodiesel produzido.

Tabela 7 – Rendimento do Biodiesel produzido

Amostra	Catalisador	Razão Molar Óleo/Etanol	Quantidade de Catalisador	Rendimento (%)
1	NaOH	1:6	0,5%	$72,69 \pm 4,11$
2	NaOH	1:6	1,5%	$69,72 \pm 0,65$
3	NaOH	1:9	0,5%	$91,19 \pm 1,58$
4	NaOH	1:9	1,5%	$78,07 \pm 0,32$
5	KOH	1:6	0,5%	$89,59 \pm 1,27$
6	KOH	1:6	1,5%	$64,71 \pm 1,42$
7	KOH	1:9	0,5%	$94,61 \pm 1,34$
8	KOH	1:9	1,5%	$83,84 \pm 0,33$

Observa-se que o maior rendimento obtido foi de 94,61% correspondente a amostra 7 que utilizou 0,5% de KOH e razão molar óleo/álcool 1:9. E o menor rendimento foi de 64,71% correspondente a amostra 6 que utilizou 1,5% de KOH e razão molar óleo/álcool 1:6. É possível verificar que o maior rendimento dos dois catalisadores foram os das amostras que utilizaram 0,5% de catalisador e razão molar 1:9. Assim como os de menores rendimentos, que foram os das amostras que utilizaram 1,5% de catalisador e razão molar 1:6.

Esse fenômeno também é mostrado na interpretação do nível de influência e significância das variáveis experimentais sobre o rendimento mássico. O cálculo dos efeitos principais e de interação considerando o intervalo de confiança de 95%, foi realizado com o auxílio do programa STATISTICA 8.0 (StatSoft South America), sendo utilizados para interpretação dos resultados os gráficos de Pareto e de superfície de resposta, mostrados nas Figuras 10 e 11.

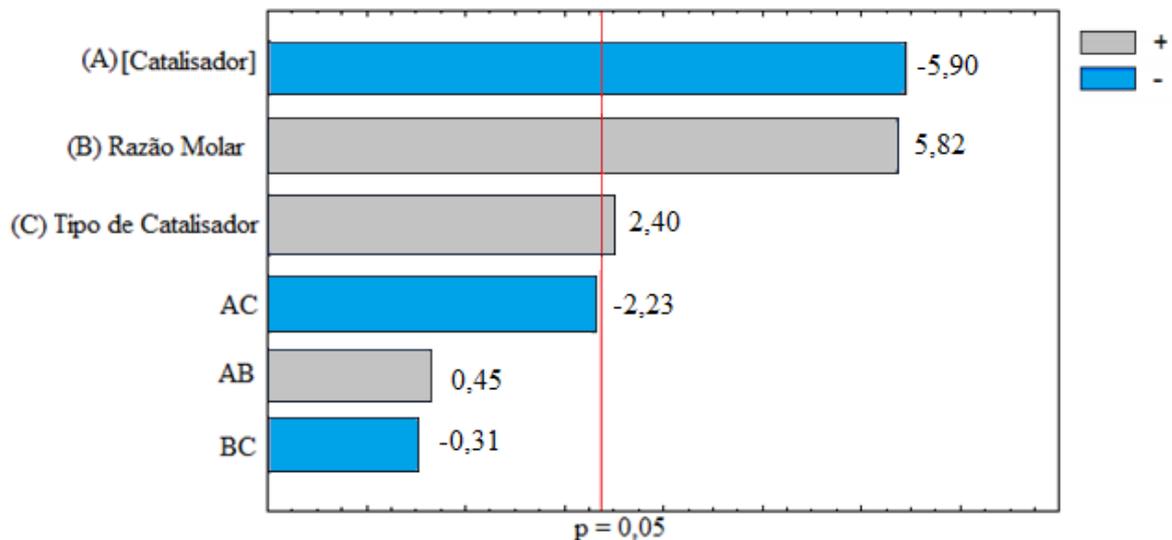


Figura 10 – Gráfico de Pareto padronizado para o rendimento da reação de transesterificação do óleo residual de fritura em função da concentração de catalisador, razão molar óleo/álcool e tipo de catalisador.

Através do rendimento mássico, foram gerados os seguintes efeitos principais e de interação: A (quantidade de catalisador) = -5,9; B (razão molar) = 5,82; C (tipo de catalisador) = 2,40; Interação AB (quantidade de catalisador x razão molar) = -2,23; Interação AC (quantidade de catalisador x tipo de catalisador) = 0,45 e interação BC (razão molar x tipo de catalisador) = -0,31.

Os valores absolutos desses efeitos indicam que quando a concentração do catalisador aumenta de 0,5% para 1,5% (m/m) o rendimento diminui 5,90%, ou seja, afeta negativamente na reação. Quando a razão molar (óleo/álcool) aumenta de 1:6 para 1:9 influencia positivamente na reação em um aumento de 5,82%. E quando o tipo de catalisador muda do NaOH para o KOH o rendimento da reação aumenta 2,40%, afeta positivamente.

Como pode ser observado no gráfico de Pareto na Figura 10, neste estudo, quando consideramos a estimativa do erro padrão em um nível de confiança de 95% todos os efeitos principais influenciam significativamente no rendimento mássico do biodiesel. Por outro lado os efeitos de interação não são significativos nos resultados, por apresentar um baixo valor do limiar da probabilidade (linha vermelha).

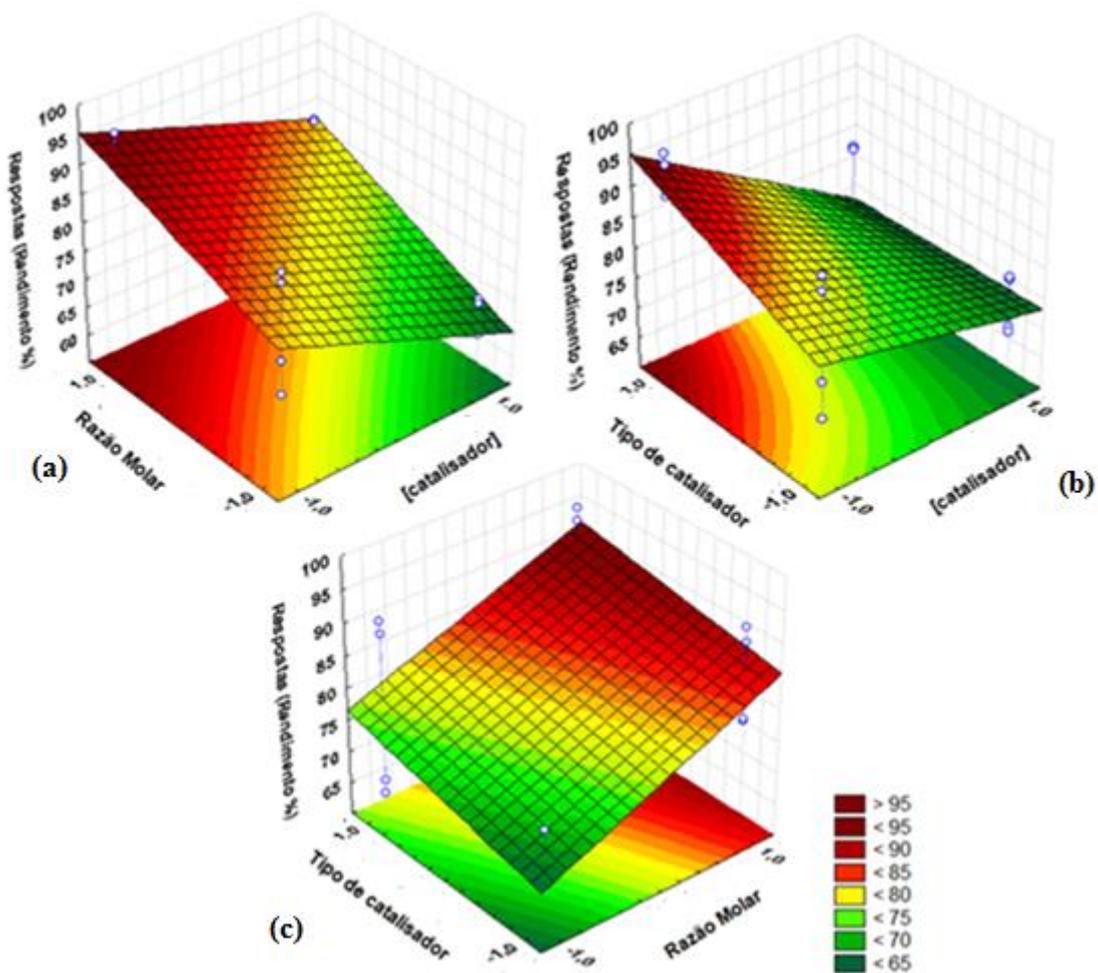


Figura 11 - Superfície de resposta do rendimento da reação de transesterificação do óleo residual de fritura em função (a) da razão molar e concentração de catalisador; (b) tipo de catalisador e concentração de catalisador; (c) tipo de catalisador e razão molar.

A Figura 11 apresenta uma superfície de resposta plotada em função das variáveis significativas. Observa-se em que a superfície de resposta (rendimento) apresenta uma inclinação em direção ao seu ponto máximo.

A tendência de que haja um aumento do rendimento com o aumento da razão molar é explicado pelo fato de que o aumento da quantidade de álcool favorece a separação de fases, caso contrário, ocorre à redução do rendimento.

A diminuição no rendimento pela adição de maior quantidade de catalisador é provocada por reações de saponificação que é favorecida por quantidades elevadas de catalisador alcalino. Moura (2010) afirma que concentrações maiores que 1,0% favorecem a formação de emulsões e dificultam o processo de separação dos ésteres o que provoca como foi referido, uma redução no rendimento do produto final. Silva Filho (2010) observou que o aumento percentual do catalisador alcalino apresentou efeito negativo significativo sobre o rendimento, quando o catalisador passou de 0,8% para 1,6%, o rendimento do processo reduziu em 15%, levando a similaridade com os resultados obtidos neste trabalho.

O tipo de catalisador tem pouca influência significativa no rendimento quando comparado aos outros fatores primários, entretanto essa pequena diferença mostrou que o KOH é mais vantajoso que o NaOH em termos de rendimento. Uma explicação para esse fenômeno seria que o diâmetro do raio atômico do potássio é maior que o do sódio. A diferença de raios atômicos poderia estar afetando o equilíbrio da reação, onde o NaOH proporciona a formação de sabão, enquanto que o KOH trabalhe mais como catalisador do que como neutralizador. Barbosa (2009) também testou os catalisadores NaOH e KOH em biodiesel de óleo de amêndoa de Tucumã do Amazonas que apresentava um índice de acidez bem próximo ao do óleo utilizado neste estudo, onde o KOH proporcionou melhor rendimento de biodiesel etílico, se comparado ao NaOH quando utilizado 0,5 e 1,0% em peso do catalisador.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que é possível a produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura com bons rendimentos e qualidade dentro dos padrões exigidos pela ANP.

Como o óleo de fritura utilizado apresentava baixo teor de AGL, os resultados demonstraram a viabilidade da produção do biodiesel por via etílica, o que é vantajoso economicamente, apesar de, o etanol ser apontado na dificuldade de separação das fases. Entretanto melhores conversões foram obtidas com maior quantidade de álcool. A obtenção de bons rendimentos sem a necessidade da utilização de temperaturas elevadas e tempo prolongado também é extremamente vantajoso economicamente.

Os rendimentos mássicos foram acima de 64% e a melhor foi de 94,61% utilizando o 0,5% de KOH e razão molar 1:9. No estudo de influência e significância das variáveis experimentais sobre o rendimento mássico, a variável que teve maior influência na conversão, e de forma negativa, foi a quantidade em massa de catalisador utilizada na reação, pois com o aumento deste, o rendimento do biodiesel tende a diminuir. Apesar do tipo de catalisador não ter tanta influência, foram significativos. Os resultados mostraram que o KOH é mais eficiente do que o NaOH, em termos de rendimento.

Além da influência da quantidade de catalisador no rendimento, esta variável também influenciou na cor e na acidez do biodiesel produzido. As amostras de biodiesel que foram produzidas utilizando 0,5% de catalisador, apesar de serem os de maiores rendimentos, foram os que apresentaram maiores índices de acidez, e acima dos limites propostos pela ANP, o que mostra que essa quantidade de base não foi o suficiente para neutralizar os AGL presentes no óleo utilizado. O aumento da acidez também provocou o escurecimento do biodiesel. As amostras de menor acidez apresentaram coloração amarela, que é a mais atraente para o comércio.

O teor de umidade de todas as amostras ficou bem elevado, mas pode ser corrigido com o melhoramento de condições de secagem ou na lavagem do biodiesel. A densidade determinada para os biodieseis ficaram dentro dos padrões exigidos pela ANP, com exceção das amostras 1, 5 e 7 que foram afetadas pela quantidade de água presente.

Dessa forma, vale a pena destacar a importância da utilização de óleos residuais do processo de fritura para produção de biodiesel como uma alternativa sustentável para a reciclagem desse tipo de resíduo que todos os dias são descartados indevidamente em redes de esgoto. Assim como, é importante salientar que atualmente buscam-se soluções para redução de emissão de gases poluentes no meio ambiente, dessa forma o biodiesel apresenta-se como uma das soluções, pois é um combustível praticamente livre de enxofre e aromáticos, e também por ser produzido por fontes renováveis, matérias-primas que existem em abundância em nosso país.

REFERÊNCIAS

ABIOVE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/>>. Acesso em: 30 Jan. 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. Resolução nº 7 de 19 de Março de 2008. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: 02 Jul. 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. Resolução nº 14 de 11 de Maio de 2012. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: 30 Jan. 2014.

ANDRADE, Édira C. B. de. **Análise de Alimentos: Uma visão química da nutrição**. 2. ed. São Paulo: Livraria Varela, 2009.

ANVISA. Informe Técnico nº 11 de 5 de outubro de 2004. **Óleos e Gorduras Utilizados em Frituras**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>> Acesso em: 16 jun. 2013.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**; AOCS, Champaign, 1993.

ARAÚJO, Júlio M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 4. ed. Viçosa: UFV, 2008.

BARBOSA, Banny S. et. al. Aproveitamento do Óleo das Amêndoas de Tucumã do Amazonas na Produção de Biodiesel. **ACTA Amazônica**, vol. 39, n. 2, p. 371 – 376, 2009.

BARROS, António A. C.; WUST, Elizane; MEIR, Henry F. Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. **Eng. Sanit. Ambient.** v.13, n. 3, p. 255-262, jul/set 2008.

BIODIESELBR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>> Acesso em: 16 jun. 2013.

CHRISTOFF, Paulo. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial**. 2007, 83 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia para o

Desenvolvimento - LACTEC, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, Curitiba 2006.

CORDEIRO, Claudiney S; SILVA, Fabiano R. da; WYPYCH, Fernando; RAMOS, Luiz P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, jan. 2011.

COSTA NETO, Pedro R.; ROSSI, Luciano F. S.; ZAGONEL, Giuliano F.; RAMOS, e Luiz P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

DANTAS, Hémersson J. **Estudo termoanalítico cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (Gossypium hisutum)**. 2006. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de ciências exatas e da natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DELATORRE, Andréia B. et al. Produção de biodiesel: considerações sobre as diferentes Matérias-primas e rotas tecnológicas de processos. **Revista Científica Perspectivas Online**. Curitiba, v. 1, n. 1, p. 21-47, 2011. Disponível em: <<http://seer.perspectivasonline.com.br/>>. Acesso em: 20 jul. 2013.

DIB, Fernando Henrique. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Ilha Solteira, 2010.

EMBRAPA SOJA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA disponível em: <<http://www.cnpso.embrapa.br/>>. Acesso em: 05 jul. 2013.

FELIZARDO, Pedro M. **Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura**. Relatório de estágio. Lisboa: IST, 2003.

FERNANDES, Wellington D. R. **Produção de biodiesel a partir de óleo de fritura residual**. 2011. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2011.

FERRARI, Roseli A.; OLIVEIRA, Vanessa S.; SCABIO, Ardalla. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.** v. 61, n. 10, p. 1638- 1643, out. 1984.

GARCIA, Camila M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 146f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

GERIS, Regina. et. al. Biodiesel de Soja - Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, mai. 2007.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.: **Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel Production Technology**. USA: National Renewable Energy Laboratory - NREL/SR-510-36244, 2004. 110 p.

KNOTHE, Gerhard; KRAHL, Jurgen.; GERPEN, Jon V.; RAMOS, Luiz P. **Manual do biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

LIMA, Paulo C. R. O biodiesel e a inclusão social. **Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados**. Consultoria Legislativa - Área XII - Recursos Minerais, Hídricos e Energéticos, mar. 2004. Disponível em: <<http://bd.camara.gov.br>>. Acesso em: 06 jul. 2013.

LIMA, B. A. e CHRISTOFF, P. **Análise físico-química do biodiesel produzido a partir de óleos residuais de fritura, transgênico e industrializado**. Caderno Técnico, no. 10, fev. 2010. In: Revista Biodiesel, fev. 2010, no. 43

MARCINIUK, Letícia L. **Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais**. 2007. 106f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2007.

MEHER, Lekha C. SAGAR D.V. NAIK S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification— a review. **Renew. Sust. Energ. Rev**, vol. 10, no. 3, pp. 248–268, 2006.

MERÇON, Fábio. O que é uma gordura trans? **Química Nova na Escola**, v. 32. n. 2, p. 78-83, mai. 2010.

MORETTO, Eliane; ALVES, Roseane f. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

MOURA, Bruna S. **Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais para Produção de Biodiesel: Avaliação Técnica e Econômica**. 2010. 166f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 2010.

OLIVEIRA, Pedro T. J. **Produção de Biodiesel por via catalítica e indução de microondas**. 2008. 60 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança, Instituto Politécnico de Bragança. Bragança, 2008.

PINTO, Angelo C.; GUARIEIRO, Lilian L. N.; REZENDE, Michelle J. C.; RIBEIRO, Núbia M.; TORRES, Ednildo A. LOPES, Wilson A.; PEREIRA, Pedro A. de P.; ANDRADE, Jailson B. de. Biodiesel: An Overview. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 16, n. 6, p. 1313-1330, 2005.

RAMOS, Luiz P.; SILVA, Fabiano R. da; MANGRICH, Antonio S.; CORDEIRO, Claudiney S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**. Curitiba, v. 3, n. 5, p. 385-405 out. 2011. Disponível em: <<http://www.uff.br/rvq>>. Acesso em: 16 jun. 2013.

SANIBAL, A. A. E.; FILHO, Jorge M. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. **FI - Food Ingredients South America**, São Paulo, v. 1, n. ano III, p. 64-71, 2002.

SCHUCHARDT, Ulf; SERCHELI, Ricardo; VARGAS, Rogério M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SILVA, Laelson de Lira. **Estudos de Óleos Residuais Oriundos de Processo de Fritura e Qualificação desses para Obtenção de Monoésteres (biodiesel)**. 2008. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-

Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2008.

SILVA FILHO, João B. da. **Produção de biodiesel etílico de óleos e Gorduras residuais (ogr) em reator químico de baixo custo.** 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

STATISTICA. Version 8.0. StatSoft South America. CD-ROM.

ANEXO A



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
 Unidade Pato Branco
 Laboratório de Qualidade Agroindustrial
LAQUA - Alimentos e Água



LAUDO DE ANÁLISE FÍSICO – QUÍMICA Nº. 01 UTFPR/2013

Solicitante: Patricia de Lima Morais da Silva
Coletor da Amostra: Patricia de Lima Morais da Silva
Produto: Óleo residual de fritura
Identificação da amostra: Óleo residual de fritura
Data da coleta: 17/10/13
Data do recebimento da amostra no laboratório: 17/10/13
Cidade/Estado: Pato Branco - PR
Nº. de registro: 01/2013

CARACTERÍSTICAS FÍSICO – QUÍMICAS

Parâmetros	Resultados
Índice de Saponificação	240,34 ± 0,079 mg KOH g ⁻¹
Acidez	1,94 ± 0,120 mg KOH g ⁻¹
Umidade e Voláteis	0,40%
Densidade 20°C	0,938 g mL ⁻¹

Metodologia Utilizada: LANARA, MA, 1981, 1ª edição.

Prof. Msc. Pedro Paulo Pereira
 CRQ 09300206 IX Região
Responsável Técnico

Registro no CRQ – 02335 de acordo com a lei 2.800 de 18/06/1956

Via do Conhecimento km 01, Cx. Postal 571 – Pato Branco – PR CEP: 85.501-970
 FONE: (46)3220-2537 e-mail: laqua-pb@utfpr.edu.br

ANEXO B



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
 Unidade Pato Branco
 Laboratório de Qualidade Agroindustrial
LAQUA - Alimentos e Água



LAUDO DE ANÁLISE FÍSICO – QUÍMICA Nº. 01 UTFPR/2014

Solicitante: Patricia de Lima Morais da Silva
Coletor da Amostra: Patricia de Lima Morais da Silva
Produto: Biodiesel
Identificação da amostra: Biodiesel
Data da coleta: 20/01/14
Data do recebimento da amostra no laboratório: 20/01/14
Cidade/Estado: Pato Branco - PR
Nº. de registro: 01/2014

CARACTERÍSTICAS FÍSICO – QUÍMICAS

Amostra	Acidez (mg KOH g ⁻¹)	Densidade 20 °C (g mL ⁻¹)	Umidade (%)
1	0,878 ± 0,116	0,891	1,21
2	0,261 ± 0,017	0,878	1,55
3	0,777 ± 0,125	0,905	2,19
4	0,347 ± 0,157	0,884	1,04
5	1,270 ± 0,119	0,909	3,39
6	0,454 ± 0,167	0,890	1,35
7	0,842 ± 0,013	0,920	1,84
8	0,324 ± 0,155	0,892	1,27

Metodologia Utilizada: LANARA, MA, 1981, 1ª edição.

Prof. Msc. Pedro Paulo Pereira
 CRQ 09300206 IX Região
Responsável Técnico

Registro no CRQ – 02335 de acordo com a lei 2.800 de 18/06/1956

Via do Conhecimento km 01, Cx. Postal 571 – Pato Branco – PR CEP: 85.501-970
 FONE: (46)3220-2537 e-mail: laqua-pb@utfpr.edu.br