



IV Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica
IV EnICT
ISSN: 2526-6772
IFSP – Câmpus Araraquara
24 e 25 de outubro de 2019



ESTUDO DOS EFEITOS DO ÍNDICE DE ACIDEZ E UMIDADE DOS ÓLEOS DE SOJA E ALGODÃO RESIDUAIS DE FRITURA FRENTE A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

JORGE ASNDERSON DE MOURA ARLINDO¹, DANIEL THOMAZ², ALEX VALÉRIO SANTOS³,
MARIA CLARA LIGABO⁴

¹Graduando em Engenharia de Produção, Universidade de Araraquara – UNIARA, Unidade IV, Araraquara - SP, j.a.arlindo@hotmail.com

²Licenciado e Mestre em Química, Docente na UNIARA, Araraquara-SP, dthomaz@uniara.edu.br

³Graduado em Engenharia de Energias, Universidade de Araraquara – UNIARA, Unidade IV, Araraquara - SP, alexvalerio@globomail.com

⁴Graduado em Engenharia de Energias, Universidade de Araraquara – UNIARA, Unidade IV, Araraquara - SP, mariaclara_ligabo@hotmail.com

Área de conhecimento: Área – 3.06.00.00-6

RESUMO: O biodiesel pode ser produzido com óleos vegetais via esterificação, hidroesterificação e transesterificação, sendo esse último o método mais utilizado. A transesterificação consiste na reação entre óleos vegetais e álcool na presença de catalisador. Nessa reação as matérias primas não podem conter IA e umidade elevados, porque geram sabão. Este estudo avaliou o IA e umidade dos óleos de soja e algodão para verificar a necessidade do pré-tratamento para produção do biodiesel. O IA dos óleos foram considerados baixos, soja 1,33 mgKOH/g e algodão 1,29 mgKOH/g, no entanto, a umidade foi insatisfatória. As análises mostraram que não há necessidade de neutralizar os óleos, devido aos baixos IA, mas a secagem deverá ser realizada, caso contrário haverá formação de sabão. Biodiesel foi produzido com os óleos antes e após pré-tratamento. Os resultados comprovaram que a produção com óleos contendo umidade elevada proporciona formação de sabão, além dos biodieseis apresentaram IA acima do especificado. Já a produção do biodiesel após a secagem dos óleos proporcionou produtos isentos de sabão e IA de acordo com especificado. Pode-se concluir que a produção de biodiesel com óleos de fritura é possível, no entanto, deve-se analisar os IA e umidade para verificar a necessidade de pré-tratamento.

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel; coleta seletiva; conscientização; meio ambiente; óleos residuais de fritura.

INTRODUÇÃO

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, e esse crescimento no desenvolvimento da indústria na produção de biodiesel no país, favorece o crescimento da pesquisa para obter um biodiesel com a qualidade (ANP, 2015).

O biodiesel é um combustível composto de mono-alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. O Biodiesel é simples de ser usado, biodegradável, não tóxico e essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos (BIODIESELBR, 2007).

Existem vários métodos para fabricação de biodiesel (esterificação, hidroesterificação, enzimático, craqueamento, microemulsificação e transesterificação), no entanto o mais utilizado é a transesterificação. A figura 1 apresenta a reação, neste processo ocorre entre óleos vegetais e/ou gorduras, animais refinados ou não, e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador básico.

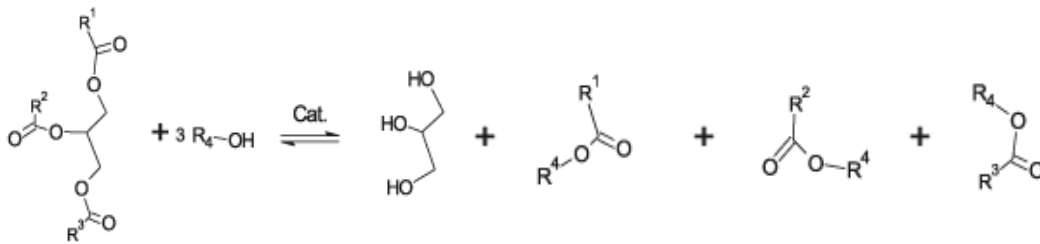


FIGURA 1 - Reação de transesterificação de triglicerídeos.
Fonte: LÔBO et al., 2009.

A produção pode ser realizada com óleos residuais de fritura, no entanto, nesse caso faz-se necessária a realização de alguns pré-tratamentos dessas matérias primas antes da sua utilização.

Esse tipo de material possui quantidades elevadas de ácidos graxos livres (AGL), que conferem ao mesmo um índice de acidez (IA) elevado, e também elevados teores de umidade. A acidez e a umidade excessivas tornam a aplicação desse tipo de óleo como matéria prima da transesterificação alcalina inapropriada, devido à formação de sabões durante a reação de transesterificação.

A presença de AGL na composição da matéria-prima proporciona a reação dos mesmos com os catalisadores alcalinos, formando sabões, conforme mostrado na reação da figura 2, prejudicando a obtenção dos ésteres.

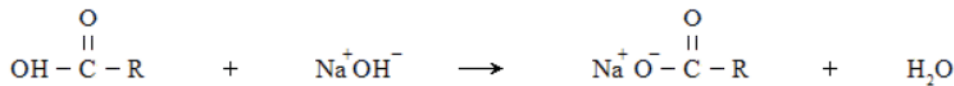


FIGURA 2 - Reação de saponificação.
Fonte: DIB, F. H., 2010.

A existência de água na matéria-prima proporciona a reação de hidrólise dos triacilgliceróis (ésteres). Essa reação contribui com o aumento do teor de ácidos graxos livres, prejudicando o processo de transesterificação, segundo mostra a reação apresentada na figura 3.

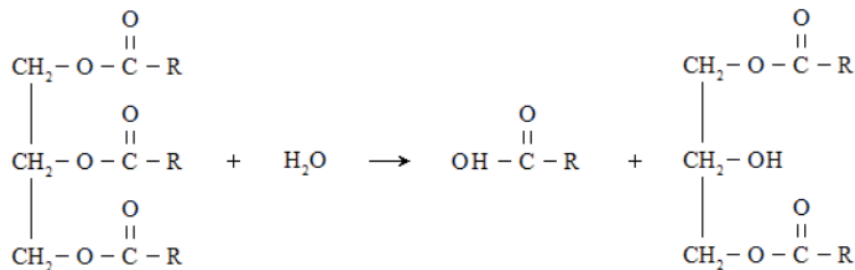


FIGURA 3 – Hidrólise de triacilglicerol.
Fonte: DIB, F. H., 2010.

A presença de água no produto final também é extremamente prejudicial, pois durante o armazenamento os ésteres reagem com a água através de um processo conhecido por hidrólise (reação inversa à da esterificação), formando ácidos graxos livres e álcoois, como mostra a reação representada na figura 4.



FIGURA 4 - Reação de hidrólise de ésteres.
Fonte: DIB, F. H., 2010.

Portanto, para resolver esses problemas ocasionados pelos elevados IA e umidade, deve-se realizar os seguintes pré-tratamentos: - decantação, para remoção de dejetos sólidos; - neutralização com álcalis, para redução dos teores de ácidos graxos livres; - e aquecimento, para redução da umidade. Feito isso o óleo está apto a ser utilizado como matéria prima para a produção de biodiesel via transesterificação (SILVA, 2013).

Após a transesterificação dos óleos obtém-se ésteres metílicos e/ou etílicos, dependendo do álcool utilizado, e glicerina que são separados por decantação ou centrifugação (KNOTHE, G, GERPEN, J.V, 2006).

Após a separação o biodiesel passa pela etapa de recuperação do álcool remanescente da reação de transesterificação e posteriormente pela purificação para a retirada de impurezas, tais como glicerina livre e ligada, álcoois, catalisadores, componentes saponificados, dentre outros coprodutos da reação.

Com base no que foi descrito pode-se fazer o seguinte questionamento: Qual a importância de realizar análises do IA e umidade em óleos residuais de frituras para produção de biodiesel? Este artigo tem como objetivo verificar a necessidade de realização de pré-tratamentos dos óleos de soja e algodão residuais de fritura como matéria prima para produção de biodiesel via transesterificação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os óleos de soja e algodão residuais de fritura foram fornecidos em galões de plástico com capacidade de 20L por uma Associação localizada no interior do Estado de São Paulo.

A análise da umidade foi realizada visual e qualitativamente, com auxílio de uma pipeta volumétrica de 10 mL coletou-se do fundo do galão de óleo uma alíquota da água decantada.

O IA das amostras de óleos e do biodiesel foram determinados através de análises titulométricas, onde o agente titulante foi uma solução padrão de NaOH 0,01 mol.L⁻¹ (ASTM D664).

A separação dos dejetos sólidos dos óleos se deu por decantação, os óleos permaneceram em repouso nos galões por 24 h para decantação (pré-tratamento - I).

A remoção da umidade ou secagem dos óleos se deu após a decantação, nesse caso os óleos foram submetidos ao aquecimento (110°C), sob agitação magnética por 60 min (pré-tratamento - II).

O biodiesel foi produzido via transesterificação com óleos de soja e algodão antes e após o pré-tratamento - II. O pré-tratamento - I foi realizado obrigatoriamente para produção do biodiesel. Na produção utilizou-se óleos vegetais de soja e algodão residuais de fritura, metanol (6:1) e metilato de sódio 30% (2% v/v). A mistura foi submetida a agitação magnética, por 60 min a 65°C. Como resultado dessa reação obteve-se biodiesel e glicerina que foram separados por decantação (24 h). Após essa etapa o biodiesel foi submetido a recuperação do metanol remanescente da reação sob agitação, a 70°C durante 60 min. O biodiesel ainda contendo impurezas foi submetido ao processo de purificação via seca. O mesmo foi percolado duas vezes por uma coluna contendo resinas de troca iônica (Amberlite BD-10 Dry) e após a purificação as amostras tiveram seus IA determinados (SANTOS, 2012).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Características físico-químicas e composição dos óleos de soja e algodão refinados

Os óleos vegetais de soja e algodão, objetos do presente estudo, quando refinados apresentam as seguintes características físico-químicas (Quadro 1). A composição de ácidos graxos predominantes no óleo de soja são: Linoleico, Oleico, Palmítico, Linolênico e Esteárico. Enquanto do óleo de algodão são: Linoleico, Palmítico, Oleico e Esteárico. Esses dados permitem verificar que os óleos são muito parecidos.

QUADRO 1 – Características físico-químicas dos óleos de soja e algodão.

Fonte: Óleo de soja: *The United States Pharmacopeia – USP 27*; Óleo de algodão: *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes – AOCS*.

Índices	Unidades	Valores de referência	
		Óleo de Soja	Óleo de Algodão
Peso Específico (25°C)	<i>g/cm³</i>	0,916 – 0,922	0,915 – 0,923
Índice de Iodo	<i>g I₂/100g</i>	120 – 141	96 – 115
Índice de Saponificação	<i>mgKOH/g</i>	180 – 200	189 – 198
Matéria Insaponificável	%	< 1,0	< 2,0
Acidez, óleo refinado	% ácido oleico	< 0,3	< 0,3
Índice de Peróxido	<i>meq/Kg</i>	< 10,0	< 10,0

Avaliação da umidade dos óleos de soja e algodão residuais de fritura

O teor de umidade não foi quantificado, no entanto a análise visual do fundo dos galões permitiu concluir que, tanto o óleo de soja quanto o de algodão encontram-se com índices muito elevados. A figura 5

apresenta uma alíquota de água removida do fundo dos galões. Baseado nessa análise conclui-se que há necessidade de secagem do óleo para que o mesmo possa ser utilizado para produção de biodiesel via transesterificação.



Figura 5 - Água removida do fundo dos galões.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Avaliação do IA dos óleos de soja e algodão residuais de fritura

Amostras dos óleos de soja e algodão tiveram seus IA determinados antes e após a secagem (pré-tratamento – II). Todas as amostras foram submetidas a decantação para remoção dos dejetos sólidos (pré-tratamento – I). Para determinação do IA antes do pré-tratamento - II coletou-se amostras diretamente dos galões e após procedeu-se o pré-tratamento e coletou-se amostras para análises. A remoção da água ocasionou um aumento pouco significativo nos IA das amostras dos óleos de soja e algodão (0,02%).

TABELA 1 – IA dos óleos de soja e algodão residuais de fritura antes e após secagem (pré-tratamento – II).

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Amostras	IA (mgKOH/g)	
	Antes da secagem	Após a secagem
Óleo de soja	1,33 (0,61 %)	1,37 (0,63 %)
Óleo de algodão	1,29 (0,59 %)	1,32 (0,61 %)

Quando comparado com os óleos de soja e algodão refinados (Quadro 1) observa-se que os óleos residuais apresentaram IA aproximadamente duas vezes maiores, visto que o IA máximo para os óleos refinados devem ser inferiores a 0,3 %.

De acordo DIB (2010), óleos com teores de ácidos graxos livres (AGL) entre 1 e 6% estão aptos para produção de biodiesel via transesterificação com catalise básica, desde que estejam isentos de umidade.

Portanto, pode-se concluir que os óleos ensaiados apresentaram índices de AGL (0,61 % e 0,59) dentro do recomendado pela literatura para produção de biodiesel via transesterificação, no entanto os mesmos não estão isentos de umidade e por isso não podem ser utilizados sem que sejam submetidos a secagem.

Produção do biodiesel com os óleos de soja e algodão residuais de fritura antes do pré-tratamento - II

A figura 6 apresenta o biodiesel de soja (direita) e o biodiesel de algodão (esquerda) após recuperação do metanol. Observou-se a formação de sabão nas duas amostras, no entanto a maior evidencia de sabão foi observada no biodiesel de algodão. Esse fato pode estar relacionado com o teor de umidade do óleo de algodão estar maior do que a do óleo de soja.



Figura 6 – Biodiesel de algodão (esquerda) e soja (direita) após recuperação do álcool.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A etapa posterior consistiu na purificação via seca, no entanto a grande quantidade de sabão ocasionou problemas de entupimento na coluna e saturação das resinas. Amostras do biodiesel foram coletadas após a purificação e tiveram o IA determinados. A tabela 2 mostra que o IA do biodiesel de soja foi de 5,0 mgKOH/g

(2,3 %), enquanto o de algodão foi de 6,5 mgKOH/g (3,0 %), ambos valores superiores ao índice máximo especificado pela ANP que é de 0,5 mgKOH/g (0,23 %).

TABELA 2 – IA do biodiesel de soja e algodão produzido com óleos sem pré-tratamento - II.
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Amostras	Matérias primas sem pré-tratamento - II
	IA (mgKOH/g)
Biodiesel de soja	5,00 (2,3 %)
Biodiesel de algodão	6,50 (3,0 %)

A passagem do biodiesel com elevados teores de sabão pela coluna de troca iônica é inviável, visto que a resina possui alto custo e essa prática iria satura-la muito rapidamente, tendo a mesma que ser substituída.

Portanto, baseado neste ensaio conclui-se que a quantidade de sabão formada inviabiliza a produção de biodiesel com a matéria prima contendo elevados teores de umidade, mesmo que o IA não seja tão elevado.

Por esse motivo deve-se realizar o pré-tratamento – I e II (decantação e secagem) dos óleos, tanto de soja quanto de algodão, antes de utiliza-los para produção do biodiesel via transesterificação.

A neutralização não deverá ser realizada, visto que o IA dos óleos desse lote estão de acordo, no entanto, todo lote de óleo deverá ter seu IA determinado para verificar a necessidade de neutralização ou não.

Produção do biodiesel com os óleos de soja e algodão residuais de fritura após o pré-tratamento - II

Antes da produção do biodiesel os óleos de soja e algodão, previamente decantados, foram submetidos a secagem para remoção da umidade (pré-tratamento – II). Após a secagem amostras foram coletadas e tiveram seu IA determinados (Tabela 1).

Após a secagem dos óleos iniciou-se a transesterificação, onde visualmente obteve-se reações ocorrendo normalmente, a decantação ocorreu rapidamente e a separação foi efetiva.

A figura 7 mostra que durante a remoção do álcool do biodiesel de soja e algodão não observou-se a formação de sabão, como visto no biodiesel produzido com os óleos com umidade elevada.



Figura 7 – Biodiesel de algodão (esquerda) e soja (direita) após recuperação do álcool.
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A etapa posterior consistiu na purificação via seca do biodiesel e na sequência amostras foram coletadas para determinação do IA.

A tabela 3 mostra os IA do biodiesel de soja que foi igual a 0,27 mgKOH/g (0,12 %) e do biodiesel de algodão que foi da ordem de 0,33 mgKOH/g (0,15 %). Os valores obtidos para as duas amostras encontram-se de acordo com o especificado pela ANP (0,5 mgKOH/g ou 0,23 %).

Tabela 3 – IA do biodiesel de soja e algodão produzido com óleos submetidos ao pré-tratamento - II.
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Amostras	Óleos após pré-tratamento - II
	IA (mgKOH/g)
Biodiesel de soja	0,27 (0,12 %)
Biodiesel de algodão	0,33 (0,15 %)

Por esse motivo deve-se realizar o pré-tratamento – I e II (decantação e secagem) dos óleos, tanto de soja quanto de algodão, antes de utiliza-los para produção do biodiesel via transesterificação.

CONCLUSÃO

Os óleos com IA baixos, porém, com elevados teores de umidade, inviabilizam a produção de biodiesel sem que sejam submetidos a secagem.

O presente estudo permite concluir que há possibilidade de produzir biodiesel via transesterificação a partir dos óleos de soja e algodão residuais de fritura, no entanto, para isso os mesmos não podem conter IA, umidade e teores de dejetos sólidos elevados. Portanto, para utilização desses óleos deve-se sempre realizar a decantação dos mesmos e analisar os IA e a umidade e caso esses parâmetros estejam elevados deve-se neutralizar e secar os óleos antes da sua utilização.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Msc. Daniel Thomaz, pelos incentivos e atenção deste trabalho e amizade, agradeço também pelas ajudas do Alex Valério do Santos e Maria Clara Ligabo.

Agradeço ao Instituto de biotecnologia – IBIOTEC e a UNIARA, pela oportunidade de aprender e acompanhar as atividades na produção de biodiesel.

Agradeço a Associação Brasileira Ambiental, Cultural e Desportiva (ABA) pelo fornecimento da matéria prima para produção de biodiesel via transesterificação.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Disponível em <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em 10 de abril de 2019.

BIODIESELBR.COM. **O que é Biodiesel?** Disponível em: <
<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm> > Acesso em: 04 mar. 2007.

DIB, F. H. **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.** Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista – UNESP. Ilha Solteira-SP. 26 de fevereiro de 2010.

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

LÔBO, I. P. et al. **Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos.** Química Nova, v. 32, n.6, p. 13, 2009.

SANTOS, A. V. **Produção de biodiesel via transesterificação: Otimização do processo produtivo em planta piloto.** Araraquara-SP, p. 50, 2012.

SILVA, R. F. G. **Neutralização de óleo com índice de acidez elevada, pela glicerina proveniente do biodiesel.** Araraquara-SP, p. 35, 2013.