

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE QUEBRA DE EMULSÃO FORMADA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ROTA ETÍLICA A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA

DEVELOPMENT OF AN EMULSION BREAKING PROCESS FORMED IN THE PRODUCTION OF BIODIESEL BY ETHYL ROUTE FROM FRYING OIL

Silvanito Alves Barbosa

Doutor em Biotecnologia e Professor da Coordenadoria de Petróleo e Gás do Instituto Federal de Sergipe (IFS).
E-mail: silvanito.barbosa@ifs.edu.br

João Vicente Santiago do Nascimento

Doutor em Eng^a Química e Professor da Coordenadoria de Petróleo e Gás do Instituto Federal de Sergipe (IFS).
E-mail: joao.vicente@ifs.edu.br

Amanda de Andrade Almeida

Discente do curso Técnico em Química do Instituto Federal de Sergipe (IFS). E-mail: amandadeandrade1@hotmail.com

Resumo: O biodiesel é um combustível complementar ao óleo diesel mineral e se apresenta como uma excelente alternativa no complemento ou na substituição do mesmo, pois apresenta um menor potencial poluidor e um poder calorífico bastante elevado, além de vantagens econômicas e sociais. A motivação deste trabalho surgiu diante de dois principais fatores: o primeiro diz respeito a questão ambiental que envolve o reuso do óleo de fritura e o segundo a vocação que o Brasil e o estado de Sergipe apresentam na produção de etanol derivado da cana-de-açúcar. Este trabalho tem como principal objetivo desenvolver um desemulsificante natural que seja viável economicamente na separação da emulsão formada da glicerina e biodiesel produzido a partir da rota etílica usando o óleo residual de fritura e etanol. Realizou-se a caracterização do óleo de fritura segundo a literatura e, em seguida, a esterificação seguida da transesterificação. Os principais resultados obtidos mostraram que em todas as concentrações que usaram o desemulsificante natural houve quebra da emulsão e que a concentração de 0,1% foi a que produziu maior extração de biodiesel com 75%, seguido da concentração de 0,5% com extração de 71%, e que o desemulsificante natural na concentração de 0,1% foi tão eficiente quanto o cloreto de alumínio a 5%, obtendo-se extrações de 75% e 78%, respectivamente. Sendo assim, sabe-se que o metanol ainda é o álcool mais usado no

processo de transesterificação no Brasil e no mundo, e que apesar das vantagens ambientais, o uso do etanol ainda é pouco usado no processo de produção de biodiesel por ser menos viável economicamente. Por isso, este estudo propõe o desenvolvimento de um processo que favoreça a quebra da emulsão e, portanto, que possa tornar a rota etílica a mais usada no Brasil nos próximos anos.

Palavras-Chave: Óleo de Fritura. Rota Etílica. Emulsão. Transesterificação. Biodiesel.

Abstract: Biodiesel is a complementary fuel to the mineral diesel oil and presents itself as an excellent alternative to complement or replace it, because it has less pollution potential and high calorific power value, besides its economic and social advantages. The motivation to this work appeared by two main factors: the first is related to the environmental question concerning the reuse of frying oil and the second to the vocation that Brazil and the state of Sergipe presents in the production of ethanol derivative from sugar cane. This work has as the main objective to develop a natural desensitizer that is economically viable in separating the emulsion formed by glycerin and biodiesel produced by the ethyl route using residual frying oil and ethanol. It was done the characterization of the frying oil according to the literature and, then, the esterification followed by the transesterification. The main obtained results showed that in all concentrations that used the natural

desensitizer, there was the breaking of emulsion and that the concentration of 0,1% was the one which produced a major biodiesel extraction, rating of 75%, followed by the concentration of 0,5%, with the extraction of 71%, and that the natural desensitize at a concentration of 0,1% was as efficient as the aluminum chloride with 5%, obtaining extractions of 75% and 78%, respectively. Therefore, it's known that the methanol is still the most used alcohol in the transesterification process in Brazil and in the world, and that besides the environmental benefits, the use of ethanol is still low in the process of biodiesel production by its economically unfeasibility. That's why this study proposes the development of a process which favors the emulsion breaking and, therefore, that might turn the ethyl route more used in Brazil in the following years.

Keywords: Frying Oil. Ethyl Route. Emulsion. Transesterification. Biodiesel.

INTRODUÇÃO

Sabe-se que o aumento na concentração dos gases causadores do efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄), tem acarretado sérias mudanças climáticas no planeta. Efeitos como o aumento da temperatura média global, alterações no perfil das precipitações pluviométricas e elevação do nível dos oceanos poderão ser catastróficos frente à contínua tendência de aumento da população mundial (SHAY, 1993). Nesse sentido, a inserção de combustíveis renováveis em nossa matriz energética precisa ser incentivada, com vistas a frear as emissões causadas pelo uso continuado de combustíveis fósseis.

Vários estudos têm demonstrado que a substituição do diesel de petróleo por óleos vegetais transesterificados reduziria a quantidade de dióxido de carbono introduzida na atmosfera. A redução não se daria exatamente na proporção de 1:1, pois cada litro de biodiesel libera cerca de 1,1 a 1,2 vezes a quantidade de dióxido de carbono liberada na atmosfera por um litro de

diesel convencional. Todavia, diferentemente do combustível fóssil, o dióxido de carbono proveniente do biodiesel é reciclado nas áreas agricultáveis, que geram uma nova partida de óleo vegetal para um novo ciclo de produção.

Isso acaba proporcionando um balanço muito mais equilibrado entre a massa de carbono fixada e aquela presente na atmosfera que, por sua vez, atua no chamado efeito estufa. Portanto, uma redução real no acúmulo de dióxido de carbono somente será possível com a diminuição do uso de derivados do petróleo.

Para cada quilograma de diesel não usado, um equivalente a 3,11 kg de dióxido de carbono, mais um adicional de 15% a 20%, referente à sua energia de produção, deixará de ser lançado na atmosfera. Foi também estimado que a redução máxima na produção de dióxido de carbono, devido ao uso global de biodiesel, será de, aproximadamente, 113-136 bilhões de kg por ano (PETERSON; HUSTRULID, 1998).

O caráter renovável do biodiesel está apoiado no fato de as matérias-primas utilizadas para a sua produção serem oriundas de fontes renováveis, isto é, de derivados de práticas agrícolas, ao contrário dos derivados de petróleo. Uma exceção a essa regra diz respeito à utilização do metanol, derivado de petróleo, como agente transesterificante, sendo essa a matéria-prima mais abundantemente utilizada na Europa e nos Estados Unidos. Isso significa que a prática adotada no Brasil, isto é, a utilização do etanol derivado de biomassa, torna o biodiesel um produto que pode ser considerado como verdadeiramente renovável.

Assim, por envolver a participação de vários segmentos da sociedade, tais como as cadeias produtivas do etanol e das oleaginosas, a implementação do biodiesel de natureza etílica no

mercado nacional abre oportunidades para grandes benefícios sociais decorrentes do alto índice de geração de empregos, culminando com a valorização do campo e a promoção do trabalhador rural. Além disso, há ainda as demandas por mão-de-obra qualificada para o processamento dos óleos vegetais, permitindo a integração, quando necessária, entre os pequenos produtores e as grandes empresas (CAMPOS, 2003).

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Quimicamente, é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (SCHUCHARDT et al., 1998; ZAGONEL; RAMOS, 2001; RAMOS, 2003).

Embora essa tenha sido a definição mais amplamente aceita desde os primeiros trabalhos relacionados com o tema, alguns autores preferem generalizar o termo e associá-lo a qualquer tipo de ação que promova a substituição do diesel na matriz energética mundial, como nos casos do uso de: (a) óleos vegetais *in natura* quer puro ou em mistura; (b) bio-óleos, produzidos pela conversão catalítica de óleos vegetais (pirólise); e (c) microemulsões, que envolvem a injeção simultânea de dois ou mais combustíveis, geralmente imiscíveis, na câmara de combustão de motores do ciclo diesel (MA; HANNA, 1999).

Portanto, é importante frisar que, para os objetivos deste trabalho, biodiesel é tão-somente definido como o produto da transesterificação de óleos vegetais que atende aos parâmetros fixados pela Portaria no 255 da Agência Nacional

do Petróleo (ANP, 2003), que estabelece as especificações que serão exigidas para que esse produto seja aceito no mercado brasileiro.

A grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento dos motores. Por outro lado, o uso de outros combustíveis limpos, como o óleo *in natura*, as microemulsões, o gás natural ou o biogás requer em uma adaptação considerável para que o desempenho exigido pelos motores seja mantido (LAURINDO, 2003).

A transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, também denominada de alcoólise, pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados, como bases inorgânicas (hidróxidos de sódio e potássio e bases de *Lewis*), ácidos minerais (ácido sulfúrico), resinas de troca iônica (resinas catiônicas fortemente ácidas), argilo minerais ativados, hidróxidos duplos lamelares, superácidos, superbases e enzimas lipolíticas (lipases) (SCHUCHARDT et al., 1998; RAMOS, 2003).

Não há dúvidas de que algumas dessas rotas tecnológicas, particularmente aquelas que empregam catalisadores heterogêneos, apresentam vantagens interessantes, a exemplo da obtenção de uma fração glicérica mais pura, que não exija grandes investimentos de capital para atingir um bom padrão de mercado. Porém, é também correta a afirmação de que a catálise homogênea em meio alcalino ainda prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de óleos vegetais (ZAGONEL; RAMOS, 2001; RAMOS, 2003).

Com o propósito de ampliar o conhecimento científico com relação à produção de biodiesel no Brasil, o presente trabalho tem como objetivos principais obter e caracterizar o biodiesel a partir do óleo de fritura comercializado no entorno do Campus Aracaju, avaliar o comportamento das principais variáveis de processo na conversão e analisar a qualidade do produto obtido, bem como reutilizar o óleo de fritura e evitar que o mesmo possa ser descartado no esgoto doméstico, minimizando, dessa forma, impactos ambientais.

Do ponto de vista técnico, o desafio desse tema é a utilização de novos processos em caráter inovador para o aproveitamento do óleo de fritura e o uso do etanol como matéria-prima, visando produzir biodiesel em escala piloto com propriedades que atendam aos valores estabelecidos pelas normas da Agência Nacional de Petróleo e que possa futuramente ser adicionado a frota de veículos a diesel do Instituto Federal de Sergipe.

Dessa forma, a motivação deste trabalho surgiu diante de dois principais fatores: o primeiro diz respeito à questão ambiental que envolve o reuso do óleo de fritura e o segundo a vocação regional que o Brasil e o estado de Sergipe apresenta na produção de etanol derivado da cana-de-açúcar, o que justifica por si só a escolha do tema, pois será possível avaliar um novo processo de quebra da emulsão glicerina/biodiesel produzido, bem como propor um novo processo que possa ser mais viável economicamente, buscando a inovação e o desenvolvimento de novos processos.

MATERIAL E MÉTODOS

As análises do óleo de fritura e do biodiesel foram realizadas no laboratório multidisciplinar do convênio IFS/PETROBRÁS do IFS - Campus Ara-

caju. A caracterização da amostra de óleo foi realizada em termos das seguintes análises físico-químicas: índice de acidez, índice de saponificação, teor de cinzas, porcentagem de ácidos graxos livres, umidade e material volátil, viscosidade, ponto de fulgor e densidade.

O índice de acidez (IA) para óleos e gorduras é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama de amostra. Esse procedimento foi determinado segundo Moretto e Alves (1986) e Esteves, Gonçalves e Arellano (1995).

O índice de saponificação (IS_K) indica a quantidade de hidróxido de potássio (KOH), em miligramas, requerida para saponificar 1 g do óleo utilizado (MORETTO; ALVES, 1986). Já o teor de cinzas foi analisado de acordo com a metodologia de Esteves, Gonçalves e Arellano (1995), que é compatível com a norma ISO 6884 (ABNT, 2008).

A determinação da porcentagem de ácidos graxos livres baseia-se no método adotado por Moretto e Alves (1986) e por Esteves, Gonçalves e Arellano (1995), o qual determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oléico, em óleos comuns, brutos e refinados.

Para umidade e material volátil foi utilizado o método clássico, o qual utiliza estufa e forno mufla, respectivamente, sendo recomendado para óleos e gorduras comuns.

A viscosidade foi determinada por meio de um viscosímetro tipo Copo Ford da marca Quimis. Além disso, o ponto de fulgor foi determinado usando um medidor de ponto de fulgor da marca Quimis. Já a análise de densidade foi realizada com o auxílio de um picnômetro de 25 mL, como indicado por Moura (2010).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira etapa da pesquisa, realizou-se estudos de caracterização do óleo residual de fritura, analisando os seguintes parâmetros físico-químicos: índice de acidez (IA), teor de ácidos graxos livres (% AGL), índice de saponificação (IS), teor de cinzas (% TC), teor de umidade (%

H₂O), viscosidade (V), ponto de fulgor (PF) e densidade absoluta (D). Em cada análise, foram realizados ensaios em duplicata, sendo considerado como resultado final a média aritmética dos valores obtidos. Os resultados foram submetidos à análise estatística simples, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Características físico-químicas das amostras de óleo de fritura

	IA (mg KOH/g)	AGL %	IS (mg KOH/g)	TC %	H ₂ O %	V (mm ² /s)	PF °C	D (g/cm ³)
MÉDIA	1,50	0,75	380,42	0,02	0,11	30,65	318,00	0,89
DESVIO PADRÃO	0,01	0,02	2,16	0,01	0,01	2,40	3,22	0,01

Fonte: Os autores.

De acordo com os resultados da Tabela 1, concluiu-se que no óleo de fritura, o teor de cinzas médio percentual (TC) foi de 0,02 %, a média do índice de acidez (IA) foi de 1,50 mg KOH/g óleo e o percentual de ácidos graxos livres (AGL) foi de 0,75%. O índice de saponificação (IS) ficou em média de 380,42 mg KOH/g amostra, a viscosidade obtida (V) foi de 30,65 mm²/s e a densidade absoluta (D) encontrada foi de 0,89 g/cm³, conforme pesagem realizada em balança analítica (Figura 1)

Figura 1 - Medida de massa do óleo de fritura usando balança analítica pelo método do picnômetro



Fonte: Os autores.

Na análise do ponto de fulgor (PF), encontrou-

se um valor de 318,00 °C que fora determinado conforme equipamento da Figura 2.

Figura 2 - Medida do ponto de fulgor do óleo de fritura



Fonte: Os autores.

O Índice de Acidez (IA) é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra, utilizando o método de titulação em soluções álcali-padrão (MORETTO; ALVES, 1986; ESTEVES; GONÇALVES; ARELLANO, 1995). Esse parâmetro permite avaliar a quantidade de Ácidos Graxos Livres (AGL) devido aos processos de hidrólise, oxidação ou fermentação,

em função da decomposição dos triglicerídeos, que pode ser acelerada pelo aumento da temperatura e incidência de luz. O IA está diretamente relacionado com a natureza, a qualidade e o grau de pureza da matéria-prima, como também com o procedimento de obtenção e conservação do óleo. Em nosso estudo, IA foi de 1,50 mg KOH/g, o que indica um teor de AGL de 0,75%, sendo esse um valor considerado elevado, uma vez que a literatura considera inapropriado para a produção de biodiesel via transesterificação um teor acima de 0,5% (VIEIRA, 2017).

Outro parâmetro limitador para a produção do biodiesel é o índice de Saponificação (IS). O IS é definido como a quantidade em mg de hidróxido de potássio necessária para saponificar por completo os ácidos graxos resultantes da hidrólise de 1 g de óleo (MORETTO; ALVES, 1986). A Figura 3 apresenta a análise do índice de saponificação (IS), cujo valor obtido foi de 380,42 mg KOH/g, um índice considerado elevado se comparado a estudos envolvendo óleos vegetais. Como a reação de transesterificação é reversível, um alto IS dificulta a formação do éster e favorece a formação do sabão.

Figura 3 - Análise do índice de saponificação (IS) do óleo de fritura



Fonte: Os autores.

Em um estudo realizado por Vieira e colaboradores (2017), o processo de esterificação reduziu significativamente o teor de AGL em

óleos vegetais. Nesse estudo, o teor de AGL do óleo de castanha-do-pará refinado reduziu de 3,0 para 0,18%, com um rendimento de 94%; já o óleo de polpa de macaúba reduziu de 34 para 0,31%, obtendo um rendimento de 99%, havendo também uma redução de 91% para o óleo de castanha-do-pará in natura, de 86% para o óleo de pequi e de 67% para o óleo de babaçu. Outros estudos também têm demonstrado a eficácia do processo de esterificação na redução dos AGL em óleos vegetais, com vistas à adequação da matéria-prima à produção do biodiesel.

Após a caracterização do óleo de fritura, a amostra foi submetida à reação de transesterificação para a produção do biodiesel, utilizando etanol e metanol com óleo de fritura e óleo refinado. Como era esperado, na transesterificação com metanol e óleo refinado formou-se duas fases e obteve-se 24,5 mL de biodiesel bruto com pH 9 e volume de glicerol bruto igual 3,7 mL. Na transesterificação com metanol e óleo de fritura formou-se, também, as duas fases que antes das lavagens produziu-se 23,5 mL de biodiesel bruto com pH 9 e volume de glicerol bruto igual 3,0 mL.

Na análise do óleo refinado após a separação do biodiesel bruto da glicerina através do funil de separação, realizou-se a primeira lavagem com 12,5 mL de HCl a 1% e obteve-se o mesmo volume após a extração com o pH reduzindo para 1. Na segunda lavagem, adicionou-se 12,5 mL de água destilada e obteve-se o mesmo volume após extração com o pH, aumentando-o para 4. Na terceira lavagem com água destilada, adicionou-se mais 12,5 mL de água destilada, extraíndo-se o mesmo volume e obtendo-se o pH de 7.

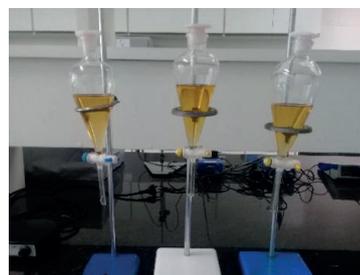
Na análise do óleo de fritura após a separação do biodiesel bruto da glicerina através do funil de separação, realizou-se a primeira lavagem

com 12,5 mL de HCl a 1% e obteve-se o mesmo volume após a extração com o pH reduzindo para 1. Na segunda lavagem, adicionou-se 12,5 mL de água destilada e obteve-se o mesmo volume após extração com o pH, aumentando-o para 4. Na terceira lavagem com água destilada, adicionou-se mais 12,5 mL de água destilada, extraindo-se o mesmo volume e obtendo-se o pH de 7.

Calculou-se, então, o rendimento antes das lavagens e os resultados foram os seguintes: usando o óleo refinado com metanol obteve-se um valor de 98%, enquanto que usando o óleo de fritura o rendimento foi de 94%. Após as lavagens do biodiesel, os rendimentos obtidos foram os seguintes: usando o óleo refinado obteve-se um valor de 90%, enquanto que usando o óleo de fritura o rendimento foi de 88%.

A reação de transesterificação é influenciada pelas propriedades físico-químicas do óleo. Estudos mostram que altos índices de ácidos graxos livres e umidade influenciam no rendimento da reação, pois, poderá formar emulsão e, na presença de água, possibilidade de ocorrer também a saponificação. Nos experimentos preliminares realizados em triplicata, verificou-se que o alto índice de acidez favoreceu a formação de uma emulsão que tornou inviável a separação do glicerol do biodiesel por decantação, formando uma fase homogênea quando se utilizou o etanol anidro como reagente, conforme é verificado na Figura 4. Esse fato pode estar relacionado ao elevado teor de AGL da amostra (0,7540%). Na hidrólise, os sais de ácidos graxos formados dificultam a separação do biodiesel (VIEIRA *et al.*, 2017), o que explica a não formação bifásica no processo de transesterificação, sendo a acidez da matéria-prima um dos desafios para a produção do biodiesel através de óleo residual de fritura.

Figura 4 - Emulsão formada após reação de transesterificação utilizando uma razão 1:12 de óleo/etanol com NaOH1%



Fonte: Os autores.

Desta forma, na segunda etapa do nosso projeto, foi realizado um estudo sobre a quebra de emulsão formada na transesterificação com etanol, a fim de obter um processo de separação viável economicamente e que justifique o investimento da rota etílica no Brasil.

Dando continuidade, então, a segunda etapa do projeto, fizemos os testes de tentativa de quebra da emulsão do biodiesel/glicerina após a reação de transesterificação, utilizando tanto o óleo refinado quanto o óleo de fritura. Conforme a Figura 5, pode-se verificar que, usando qualquer um dos dois óleos, houve separação das fases biodiesel/glicerina quando utilizado o metanol, enquanto que com o etanol formou apenas uma fase emulsionada.

Figura 5 - Emulsão formada após reação de transesterificação utilizando o etanol no óleo refinado e no óleo de fritura no segundo e no quarto funil de decantação da esquerda para direita



Fonte: Os autores.

- Experiência 1

Neste experimento, utilizou-se o óleo

refinado com alguns sais de sulfato e distribuiu-se a emulsão obtida em quatro provetas de 10 ml. Adicionou-se, então, 5% (0,50 g) m/v dos seguintes sais: sulfato de Sódio anidro (Na_2SO_4) P.A., sulfato de Potássio 99% (K_2SO_4) P.A., sulfato de Alumínio hidratado (14-18) H_2O ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) P.A. e sulfato de Alumínio e Potássio dodecahidratado (12) H_2O ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$) P.A.

Após a adição de 5% de cada sulfato em seu respectivo tubo de ensaio, agitou-se por 30 segundos e deixou-se decantar por 2 horas. Após esse tempo, percebeu-se os seguintes comportamentos, como exposto na Figura 6.

Figura 6 - Separação das fases após adição dos sais na concentração de 5% no segundo e quarto tubos da esquerda para direita



Fonte: Os autores.

Observou-se a quebra da emulsão apenas em duas provetas, as quais continham o cátion potássio com os seguintes volumes de glicerina e biodiesel separados, conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Volume de biodiesel e glicerina formado após adição dos sais na concentração de 5%

SAIS	GLICERINA	BIODIESEL
Sulfato de Sódio	Não houve separação	
Sulfato Potássio	3,2 ml	6,8 ml
Sulfato Alumínio	Não houve separação	
Sulfato Alumínio e Potássio	3,0 ml	7,0 ml

Fonte: Os autores.

Utilizando-se o sulfato de sódio houve formação de duas fases: uma fase consistiu no

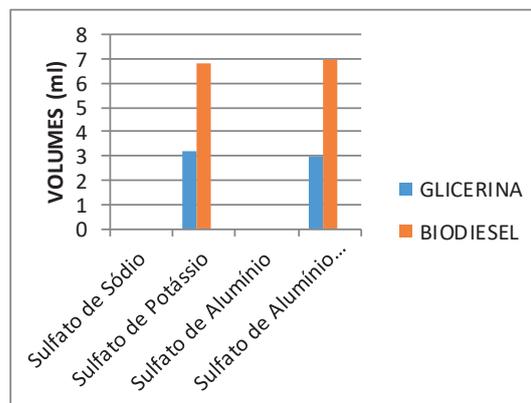
sal depositado no fundo da proveta e a outra fase uma mistura homogênea sobrenadante de 10 ml, não apresentando, portanto, quebra da emulsão. A mistura não apresentou turbidez.

Utilizando-se o sulfato de potássio observou-se três fases: uma fase do sal depositado no fundo da proveta, outra fase contendo 3,2 ml de glicerina e a terceira fase, menos densa, contendo 6,8 ml de biodiesel. A mistura não apresentou turbidez.

Utilizando-se o sulfato de alumínio observou-se duas fases: uma fase que continha o sal, o qual estava depositado no fundo da proveta, e a outra fase que continha uma mistura homogênea sobrenadante de 10 ml, não apresentando quebra da emulsão. A mistura apresentou turbidez.

Utilizando-se o sulfato duplo de alumínio e potássio observou-se três fases: Uma fase com sal depositado no fundo da proveta, a segunda fase com 3,0 ml de glicerina, e a terceira fase, menos densa, com 7,0 ml de biodiesel. A mistura apresentou turbidez.

Gráfico 1 - Volume de biodiesel e glicerina formados após adição dos sais na concentração de 5%



Fonte: Os autores.

Com base nos resultados do Gráfico 1, conclui-se que, nas provetas contendo os sais de sulfato

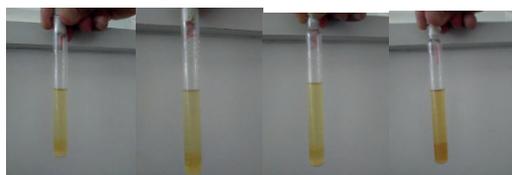
na presença do cátion potássio houve a quebra da emulsão, enquanto que nas provetas contendo os sais de sulfato sem a presença do cátion potássio não houve a quebra da emulsão. Concluiu-se, também, que as provetas contendo o cátion alumínio apresentaram turbidez, enquanto que entre os dois sais em que houve quebra de emulsão, considerando a mesma concentração adicionada, o mais eficiente na extração de biodiesel foi o sulfato duplo de potássio e alumínio, com 70% de extração, seguido do sulfato de potássio, com 68%.

- Experiência 2

Neste experimento, utilizou-se o óleo de fritura com alguns sais de cloretos e iodeto, distribuindo-se a emulsão formada em cada proveta de 10 ml. Em cada uma delas, adicionou-se 5% (0,50 g) m/v dos seguintes sais: cloreto de Sódio (NaCl) P.A., cloreto de Potássio (KCl) P.A., cloreto de Alumínio Hexadrihidratado puríssimo (6) $H_2O AlCl_3$ P.A., iodeto de Potássio (KI) P.A.

Após a adição de 5% de cada sal em seu respectivo tubo de ensaio, agitou-se por 30 segundos e deixou-se decantar por 2 horas. Após esse tempo, percebeu-se os seguintes comportamentos de acordo com a Figura 7.

Figura 7 - Separação das fases nos quatro tubos após adição dos sais na concentração de 5%



Fonte: Os autores.

Observou-se a quebra de emulsão nas quatro provetas, as quais continham os diferentes sais de cloretos e iodeto, com os seguintes volumes

de glicerina e biodiesel separados, conforme exposto na Tabela 3.

Tabela 3 - Volume de biodiesel e glicerina formados após adição dos sais na concentração de 5%.

SAIS	GLICERINA	BIODIESEL
Cloreto de Sódio	2,6 ml	7,4 ml
Cloreto de Potássio	2,7 ml	7,3 ml
Cloreto de Alumínio	2,2 ml	7,8 ml
Iodeto de Potássio	2,8 ml	7,2 ml

Fonte: Os autores.

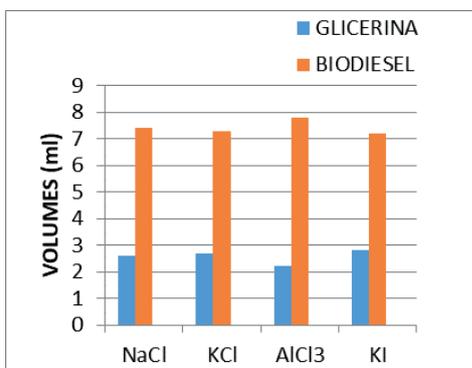
Utilizando-se o cloreto de sódio houve formação de três fases: uma fase consistiu no sal depositado no fundo da proveta, outra fase contendo 2,6 ml de glicerina e a terceira fase, menos densa, contendo 7,4 ml de biodiesel. A mistura não apresentou turbidez.

Utilizando-se o cloreto de potássio observou-se três fases: uma fase do sal depositado no fundo da proveta, a outra fase contendo 2,7 ml de glicerina e a terceira fase, menos densa, contendo 7,3 ml de biodiesel. A mistura não apresentou turbidez.

Utilizando-se o cloreto de alumínio observou-se três fases: uma fase que continha o sal, o qual estava depositado no fundo da proveta, a outra fase contendo 2,2 ml de glicerina e a terceira fase, menos densa, contendo 7,8 ml de biodiesel. A mistura não apresentou turbidez.

Utilizando-se o iodeto de potássio observou-se três fases: uma fase com o sal depositado no fundo da proveta, a segunda fase com 2,8 ml de glicerina, e a terceira fase, menos densa, com 7,2 ml de biodiesel. A mistura não apresentou turbidez.

Gráfico 2 - Volume de biodiesel e glicerina formados após adição dos sais



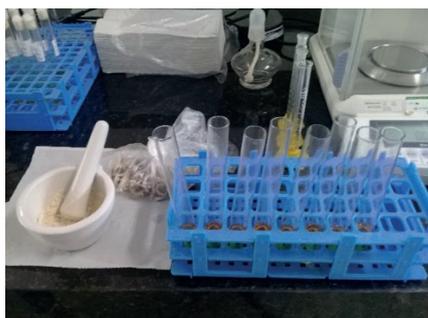
Fonte: Os autores.

Com base nesses resultados, conclui-se que todos os sais de cloretos e o iodeto foram eficientes na quebra da emulsão, considerando a mesma concentração adicionada. Além disso, o cloreto de alumínio apresentou uma maior eficiência na extração do biodiesel, com 78%, seguido do cloreto de sódio, com 74%, do cloreto de potássio, com 73%, e do iodeto de potássio, com 72%.0

Experiência 3

Foi colocado um volume de 10 ml da emulsão, proveniente do óleo de fritura transesterificado, em oito tubos de ensaio. Após a maceração em almofariz e pistilo, conforme a Figura 8, o desemulsificante natural foi preparado nas seguintes concentrações em cada tubo de ensaio: 0,1%; 0,5%; 1%; 2%; 3%; 5%; 7,5% e 10%.

Figura 8 - Maceração e preparação do desemulsificante natural



Fonte: Os autores.

Após a adição das concentrações do emulsificante natural em seus respectivos tubos de ensaio, agitou-se por 30 segundos e deixou-se decantar por 2 horas. Após esse tempo, percebeu-se os seguintes comportamentos, como exposto na Figura 9.

Figura 9 - Separação das fases após adição do desemulsificante natural



Fonte: Os autores.

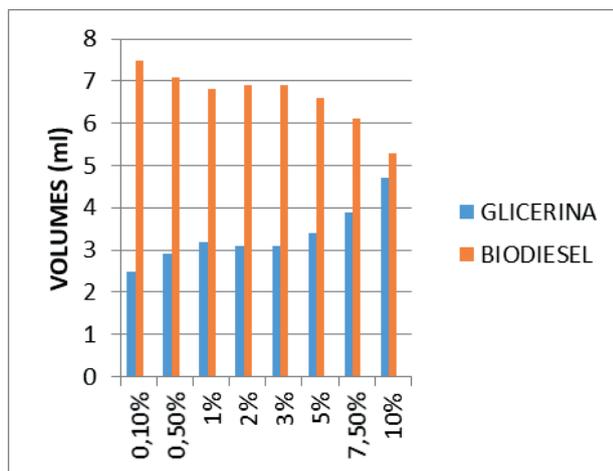
Observou-se a quebra de emulsão nos oito tubos de ensaio contendo as diferentes concentrações, com os volumes de glicerina e biodiesel separados, conforme exposto na Tabela 4.

Tabela 4 - Volume de biodiesel e glicerina formados após adição do desemulsificante natural

CONC.	GLICERINA	BIODIESEL
0,1 %	2,5 ml	7,5 ml
0,5 %	2,9 ml	7,1 ml
1 %	3,2 ml	6,8 ml
2 %	3,1 ml	6,9 ml
3 %	3,1 ml	6,9 ml
5 %	3,4 ml	6,6 ml
7,5 %	3,9 ml	6,1 ml
10 %	4,7 ml	5,3 ml

Fonte: Os autores.

A concentração 0,1% produziu maior extração de biodiesel, assim como a concentração de 10% produziu a menor extração de biodiesel, como pode ser observado no Gráfico 3.

Gráfico 3 - Volume de biodiesel e glicerina formados após adição do desemulsificante natural

Fonte: Os autores.

CONCLUSÕES

Com base nestes resultados, concluiu-se, então, que, em todas as concentrações que o desemulsificante natural foi utilizado, houve quebra da emulsão, e que a concentração de 0,1% foi a que produziu maior extração de biodiesel, com 75%, seguido da concentração de 0,5%, com extração de 71%, e que o desemulsificante natural na concentração de 0,1% foi tão eficiente quanto o cloreto de alumínio a 5%, obtendo-se extrações de 75 e 78%, respectivamente.

A partir da concentração 0,5%, houve depósito em maior quantidade do desemulsificante no fundo do tubo de ensaio, o que significa que usando o desemulsificante natural em concentrações menores, pode-se obter a quebra da emulsão com maior eficiência, portanto, com uma menor quantidade de matéria-prima, tornando, assim, o processo mais viável economicamente e, comparado aos sais utilizados, apresentou extração inferior apenas ao cloreto de alumínio a 5%, cuja extração de biodiesel foi de 78%.

A pesquisa contribuiu tanto para a área

petrolífera, a qual necessita de processos alternativos aos derivados do petróleo, quanto para agricultura e reciclagem, pois, além de utilizar matérias-primas renováveis, minimizam os impactos ao meio ambiente por meio da ação do reaproveitamento de resíduos.

A reutilização do óleo de fritura doméstico com a adição do etanol proveniente da cana-de-açúcar contribui para o desenvolvimento da agricultura, já que o país é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. O uso de um desemulsificante natural na quebra da emulsão biodiesel/glicerina na rota etílica contribui para futuras pesquisas sobre outros produtos que apresentam as mesmas características que o desemulsificante natural utilizado nesta pesquisa.

Em relação a separação do biodiesel/glicerina a partir da adição de alguns sais e do desemulsificante natural, neste trabalho, o processo utilizado pode ser considerado como uma alternativa viável, uma vez que conseguiu-se separar com eficiência os dois componentes da mistura, reduzindo o custo no processo.

Para trabalhos futuros, é sugerida a continuidade das análises físico-químicas do biodiesel obtido, bem como a análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), com vistas a verificar se os parâmetros de qualidade estão de acordo com o exigido pela Resolução 045/2014 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel).

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). *Portarias de Qualidade, 2003*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp>>. Acesso em: 04 mai. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *Animal and vegetable fats and oils - Determination of ash*. ISO 6884, 2008.

- CAMPOS, I. Biodiesel e Biomassa: duas fontes para o Brasil. *Revista de Ecologia do Século 21*, Rio de Janeiro, v. 80, Disponível em: <<http://www.eco21.com.br/textos>>. Acesso em: 15 abr. 2020.
- ESTEVES, W.; GONÇALVES, L.; ARELLANO, D. B. *Compilação da Metodologia Padrão Alemã para análise de gorduras e outros lipídeos*. FEA, UNICAMP, 1995.
- LAURINDO, J. C. *Combustíveis alternativos no Tecpar e na UFPR*. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. Anais eletrônicos... Disponível em: <http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>. Acesso em: 09 jun. 2020.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.
- MORETTO, E.; ALVES, R. *Óleos e Gorduras Vegetais*. Editora da UFSC, Florianópolis, 1986.
- MOURA, Bruna dos Santos. *Transesterificação alcalina de óleos vegetais para produção de biodiesel: Avaliação técnica e econômica*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.
- PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon Cycle for Rapeseed Oil Biodiesel Fuels. *Biomass and Bioenergy*, v.14, n.2, p.91-101, 1998.
- RAMOS, L. P. *Aspectos técnicos sobre o processo de produção de biodiesel*. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. Anais eletrônicos... Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>>. Acesso em: 22 mar. 2020.
- SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 9, p. 199-210, 1998.
- SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, v. 4, p. 227- 242, 1993.
- VIEIRA, J. S. C. Síntese de catalisadores heterogêneos ácidos e básicos para a produção de biodiesel. 2017. 144f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.
- ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. *Revista de Química Industrial*, v. 717, p. 17-26, 2001.