

Avaliação do Uso de Óleo Residual Usado em Fritura para a Produção de Biodiesel e Estudo da Transesterificação de Óleo de Soja com Álcoois de Cadeia de até Quatro Carbonos

Santos, R. B. dos (PQ)*, Serrate, J. W. (IC), Caliman, L. B. (IC), Lacerda Jr, V. (PQ), Castro, E. V. R. (PQ)

Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, Av. Fernando Ferrari, 514, CEP: 29075-910, Vitória - ES - belo.ufes@gmail.com

Resumo

Face à problemática dos combustíveis derivados de petróleo, o biodiesel tem-se apresentado como alternativa ambientalmente favorável. Trata-se que ésteres de cadeia longa de ácidos graxos derivados de óleos vegetais e gorduras animais, formados pela reação do álcool com os triglicerídeos na presença de catalisador. A reação de transesterificação é influenciada por condições como temperatura, tipo de catalisador, tipo de álcool, proporção molar de álcool para óleo, tempo de reação, pureza dos reagentes e, ainda, no caso dos óleos residuais, tempo de uso. No presente trabalho várias reações de preparação do biodiesel são descritas utilizando diferentes tipos de óleos, álcoois e diferentes temperaturas, assim como, serão apresentadas e discutidas várias propriedades físico-químicas de biodiesel de óleo residual usado em frituras.

Palavras-chave: Biodiesel; Óleo Residual Usado em Fritura; Transesterificação; Propriedades físico-químicas.

Introdução

A maior parte de toda energia consumida no mundo é proveniente do petróleo, carvão e gás natural. No entanto, essas fontes são limitadas e possuem previsão de esgotamento em um futuro próximo, o que leva a população mundial a buscar desde já fontes de energia alternativas para atender a demanda futura [DEMIRBAS, 2005].

O óleo vegetal é um dos combustíveis renováveis, e começou a ser utilizado *in natura*, substituindo o óleo diesel em motores de ignição por compressão. Porém, o uso do mesmo é limitado devido a algumas propriedades físicas, principalmente à sua alta viscosidade. Alternativas têm sido consideradas para melhorar o desempenho dos óleos vegetais em motores de ciclo diesel. Dentre as alternativas, a transesterificação do óleo com álcoois de cadeia curta tem sido a mais usada, visto que se trata de um processo simples, e o produto obtido (o biodiesel) possui propriedades semelhantes às do diesel [LIMA, et al., 2006].

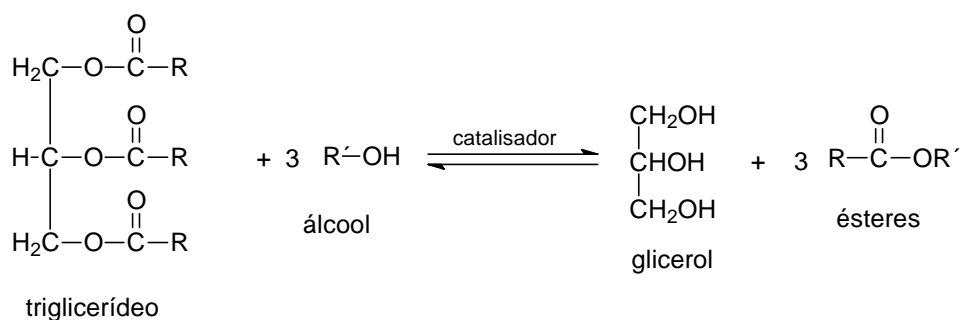
O uso do biodiesel como combustível tem sido promissor devido às diversas vantagens apresentadas. É um combustível renovável substituto para o diesel. É preparado a partir óleos vegetais ou gordura animal por meio da transesterificação com álcoois. Pode ser usado como uma mistura com diesel em qualquer proporção, já que possuem características similares, e, além disso, têm propriedades melhores que as do diesel por ser renovável, biodegradável, não tóxico, livre de enxofre e aromáticos [LIMA, et al., 2006].

A soja, considerada a rainha das leguminosas, dispõe de uma oferta muito grande de óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provêm dessa leguminosa, e a maior parte do biodiesel produzido no mundo é proveniente desta fonte [FERRARI, et al., 2005].

Outra opção de matéria prima é fazer uso de óleos residual usados em fritura. Diante da necessidade de reciclar resíduos e da crescente escassez do petróleo, o óleo de fritura vem contribuir como combustível alternativo e abundante. O óleo residual de fritura de alimento torna-se muito semelhante ao diesel em termos de viscosidade e poder calorífico após sofrer a reação de transesterificação [NASCIMENTO, et al., 2001].

A transesterificação é o processo mais utilizado atualmente para a produção do biodiesel. Consiste numa reação química dos óleos vegetais ou gorduras animais com um e álcool de cadeia curta, em presença de um catalisador (Figura 1), da qual também se extrai a glicerina, produto com aplicações diversas na indústria química [MEHER, et al., 2004].

Figura 1. Reação de transesterificação



A reação de transesterificação é uma reação reversível, e necessita de excesso de álcool para deslocar o equilíbrio para direita [SCHUCHARDT, et al., 1998].

Com relação ao álcool utilizado na reação, os mais freqüentemente empregados vêm sendo os de cadeia curta, (de 1 a 4 carbonos), sendo no Brasil, o uso do etanol anidro o mais vantajoso, pois este é produzido em larga escala para ser misturado à gasolina, além de ser um produto obtido através da biomassa, tornando o processo totalmente independente de petróleo e totalmente agrícola [FERRARI, et al., 2005].

A reação de produção do biodiesel pode ser conduzida em presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos, sendo o uso da catálise alcalina a mais vantajosa quando se considera o custo, a velocidade da reação, o maior rendimento e a seletividade.

O presente trabalho tem como objeto principal produzir a partir de óleo refinado comercial e óleos residuais usados em frituras os ésteres alquílicos (biodiesel) através da reação de transesterificação com catálise básica, empregando álcoois de cadeia curta, até quatro átomos de carbono. Estudar as principais propriedades físico-químicas (viscosidade, ponto de fluidez, índice de acidez e densidade) do biodiesel obtido nas transesterificação dos lipídeos.

Parte experimental

O óleo de soja utilizado foi adquirido no comércio local e os óleos residuais usados em frituras foram adquiridos em dois restaurantes e em duas residências do município de Vitória.

A proporção de conversão dos triacilglicerídeos em ésteres foi determinada pela análise de RMN ^1H utilizando um espectrômetro Bruker Avance DRX 400 equipado com um probe direto de 5 mm. Os espectros de ^1H foram medidos a temperatura de 300 K, usando $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ em CDCl_3 como solvente. Tetrametilsilano foi usado como referência interna. Os experimentos foram realizados com as seqüências de pulsos padrão, sugerido pelo fabricante do equipamento.

As análises físico-químicas foram realizadas no LabPetro - DQUI - UFES para caracterização e comparação de valores de Densidade (ASTM D 5002), Viscosidade Cinemática (ASTM D 7042), Acidez (ASTM D 664), Ponto de Fluidez (ASTM D 97).

Preparação dos Ésteres Alquílicos Através da Transesterificação Com Catálise Básica.

A um balão de fundo redondo de 125mL equipado com condensador de refluxo, banho térmico de glicerina e agitação magnética adicionou-se o óleo. O catalisador (NaOH, 1% da massa do óleo) foi dissolvido no respectivo álcool sob agitação vigorosa, enquanto que a quantidade do álcool obedeceu à proporção molar de 1:6 (óleo:álcool). Após a total dissolução do hidróxido de sódio no álcool, esta solução foi adicionada no óleo e a mistura resultante foi agitada a temperaturas pré-estabelecidas, de acordo com o álcool utilizado.

O acompanhamento da reação foi feito através de cromatografia em camada delgada, onde o eluente utilizado foi uma mistura de hexano, éter etílico e ácido acético (85:15:1 v/v/v), usando como revelador vapor de iodo.

O produto foi transferido para um funil de separação de tamanho adequado e neutralizado com uma solução metanólica de ácido cítrico 50% ou solução aquosa de HCl 0,5% e posteriormente, lavado várias vezes com água quente até que não se observe mudança no pH da água de lavagem. Secou-se com sulfato de sódio anidro e após filtração, obteve-se o biodiesel.

Resultados e Discussões

Os óleos usados como matéria prima apresentavam características de cor bastante distintas e inicialmente, não houve preocupação com o tempo de uso dos respectivos óleos.

As amostras foram, inicialmente, submetidas a ensaios básicos físico-químicos (densidade, viscosidade cinemática, acidez, ponto de fluidez). Os resultados podem ser observados na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. Características físico-químicas dos óleos utilizados.

	Densidade (°API)	Densidade a 20°C (g/cm ³)	Viscosidade Cinemática a 40 (mm ² /s)	Acidez (mgKOH/g)	Ponto de fluidez (°C)
Óleo de Soja comercial	21,8	0,9195	31,323	0,0816	-9
Óleo de Soja R1*	21,7	0,9199	32,239	0,2893	-6
Óleo de Soja R2*	21,4	0,9215	33,623	0,6882	-6
Óleo de Milho (D1)**	21,8	0,9194	33,539	0,3053	-6
Óleo de Milho e Girassol (D2)**	21,6	0,9203	33,935	0,5045	-6

*Óleo residual usado em fritura de restaurantes; **Óleo residual usado em fritura domiciliar

Os óleos residuais usados em frituras apresentaram propriedades físico-químicas com valores bem próximos ao do óleo refinado comercial, exceto pelo valor da acidez. No óleo residual de fritura esse índice mais alto pode ser explicado pelo teor de ácidos graxos livres provenientes da hidrólise dos triglicerídeos durante o processo de fritura, facilitado pela presença de água nos alimentos e pela temperatura elevada.

Os ácidos graxos livres reagem com o catalisador da reação de transesterificação, aumentando o índice de saponificação e ainda dificultando a extração do biodiesel.

Pode-se afirmar, pelos baixos valores de acidez observados na tabela 1 que os óleos em estudos tiveram pouco tempo de uso e ou re-uso, em processo de frituras, o que de certa forma facilita o processo de obtenção do biodiesel, assim como, a reprodutibilidade da reação.

Para as reações do óleo refinado de soja e dos óleos residuais usados em fritura com metanol, uma proporção molar de 1:6 (óleo:álcool) e 1% de NaOH [TOMASEVIC, et al., 2003] foram utilizados. A temperatura da reação foi de 55 °C e o tempo de 60 min. Observou-se a conversão completa dos respectivos óleos em ésteres metílicos e as diferentes procedências dos óleos residuais usados em frituras não apresentaram diferenças significativas nos rendimentos ou nas propriedades físico-químicas dos biodieseis. Os rendimentos observados foram satisfatórios, na faixa de 70 a 80% em massa, não otimizados. A qualidade dos produtos foram bastante satisfatórias como podem ser observadas na Tabela 2:

Tabela 2. Características físico-químicas dos produtos após a neutralização

	Densidade (°API)	Densidade a 20°C (g/cm ³)	Viscosidade Cinemática a 40 (mm ² /s)	Acidez (mgKOH/g)	Ponto de fluidez (°C)
Biodiesel do óleo R1	27,3	0,8870	4,3081	1,2830	0
Biodiesel do óleo R2	27,6	0,8853	4,2215	0,3050	0
Biodiesel do óleo D1	27,8	0,8846	4,3116	0,2850	-3
Biodiesel do óleo D2	27,9	0,8839	4,4295	0,8447	-3

Os dados físico-químicos dos biodieseis obtidos estão dentro do esperado como, por exemplo, a diminuição da viscosidade cinemática e da densidade.

O teor de acidez para os biodieseis R1 e D2 estão acima do limite de 0,8 recomendado pelas especificações para o biodiesel Brasil [Portaria ANP nº. 42] e podem ser explicados por resíduos de ácido cítrico usado na neutralização do catalisador e remoção de impurezas.

Tendo como base o procedimento experimental usado na transesterificação empregando metanol, fixaram-se os parâmetros proporção molar óleo: álcool (1:6), quantidade de catalisador (1% da massa do óleo) e tempo de reação de 24 horas, e estudou-se o efeito da mudança de temperatura nas reações de transesterificação do óleo de soja refinado com diferentes álcoois: etanol, propanol, isopropanol e butanol.

Dois valores de temperatura foram estudados para as reações com cada um dos álcoois. A conversão do óleo nos ésteres foi acompanhada por cromatografia em camada delgada e a percentagem de formação dos respectivos biodieseis foi determinada através da técnica de RMN ¹H, os resultados das reações estão descritos na tabela a seguir, Tabela 3.

Tabela 3. Resultado da reação de transesterificação do óleo de soja com diferentes álcoois em duas diferentes temperaturas.

Álcool	Temperatura (°C)	% Biodiesel *
Etanol	27	**
	45	71,85%
Propanol	27	**
	45	94,95%
Isopropanol	27	**
	45	**
Butanol	27	**
	45	93,17%

* determinada por RMN ¹H; **acompanhado por cromatografia em camada delgada

A análise por cromatografia em camada delgada mostrou que não se obtém uma conversão completa do óleo no biodiesel para as reações com álcoois com mais de um carbono quando a reação foi feita sob as mesmas condições empregadas na formação dos ésteres metílicos. A temperatura ambiente observou-se uma conversão muito baixa, mesmo após um tempo de 24 horas.

A temperatura da reação influencia no rendimento da transesterificação [MEHER et al., 2004] e esta influência pôde ser verificada nas reações do óleo com propanol e butanol através de cromatografia em camada delgada e pela análise de RMN ¹H. Para ambos os álcoois o aumento da mesma conduziu a um aumento da conversão (proporção biodiesel/óleo). Para os ensaios feitos com o etanol não se observou mudança significativa na conversão, não sendo possível observar a influência da temperatura na reação apenas com a técnica de cromatografia em camada delgada. Quando o isopropanol foi utilizado na

transesterificação não foi observada a formação do biodiesel. Por se tratar de um álcool secundário, mais impedido estericamente, a transesterificação utilizando este álcool merece um estudo mais minucioso para que se encontre uma condição que torne a reação possível. A taxa de conversão dos óleos nos ésteres alquílicos quando a reação foi realizada à 45°C foi calculada por RMN ¹H obtendo-se os ésteres etílicos, propílicos e butílicos em 71,85; 94,95 e 93,17% respectivamente.

Conclusão

Os ésteres metílicos obtidos pelo processo de transesterificação de óleos residuais usados em frituras podem ser utilizados como combustível em motores a diesel devido as propriedades físico-químicas satisfatórias observadas, quando comparadas com as do biodiesel de óleo de soja refinado.

A metanólise de óleos residuais usados em frituras para produção de biodiesel é uma possibilidade para a produção de combustível alternativo barato reduzindo a poluição e protegendo o meio ambiente.

Os resultados preliminares com óleo residual, usado em fritura, com álcoois de mais de um carbono indicam que a reação de transesterificação não foi completa.

Agradecimentos

PRPPG-UFES, Labpetro-DQUI, Prof. Dr. Gil Valdo José da Silva (FFCLRP-USP).

Referências

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP, Portaria ANP 255. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/legislacao/P255_2003.pdf> Acesso em: 02 de agosto de 2007.
- DEMIRBAS, A.; Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 31, p. 467, 2005
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A.; Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v.28, n.1, p. 19-23, 2005.
- JORGE, N.; BOARES, B. B. P.; LUNARDI, V. M., MALACRIDA, C. R.; Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. *Química Nova*, vol. 28, n.6, p.947-951, 2005.
- LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M; SANTOS, L. S. S.; SANTOS Jr., J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R.; Biodiesel de babaçu obtido por via etanólica. *Química Nova*, vol. 30, n.3, p. 600-603, 2007.
- MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.; Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 10, p. 255-258, 2004.
- NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M.; *Biociência & Desenvolvimento*. v.19, p.28, 2001.
- SCHUCHARDT, R. S., VARGAS, R. M., Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 9, n. 1, p. 200, 1998.
- TOMASEVIC, A. V.; SILER-MARINKOVIC, S.S.; Methanolyse of used frying oil. *Fuel Processing Technology*, vol. 81, p. 1-6, 2003.