

Produção de Biocombustível De Óleo De Fritura Com Etanol Hidratado Utilizando Planejamento Fatorial

Tiritan, Maria Gabriela¹; Ferreira, Edilson da Silva²;

¹Graduada em Tecnologia em Química Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – mgt_campos@hotmail.com; ²Coordenação de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Via do conhecimento, km 1 Pato Branco - Paraná

ABSTRACTS

Was appraised the revenue from transesterification reaction using recycle soy oil by variation from the factors time & temperature of reaction, about to that was realized a planning factorial of type 2 X 2 em duplicate about to determine the condition of test & access the outcomes. On obtainment from the esters was used ethyl alcohol hydrated 96°GL. The revenue from reaction was of 88,55%, the conversion in ethyl esters determined by technique of gas chromatography was quite satisfactory. With the planning factorial was possible determine the influency of the time & temperature into the yield from reaction.

RESUMO

Foi avaliado o rendimento da reação de transesterificação pela variação dos fatores tempo e temperatura de reação, para isso foi realizado um planejamento fatorial do tipo 2 X 2 em duplicata para determinar as condições de teste e avaliar os resultados. Na obtenção dos ésteres foi utilizado álcool etílico hidratado 96°GL. O rendimento da reação foi de 88,55%, a conversão em ésteres etílicos determinados pela técnica de cromatografia gasosa foi bastante satisfatória. Com o planejamento fatorial foi possível determinar a influência do tempo e temperatura no rendimento da reação.

Palavras-chave: biodiesel, álcool hidratado, transesterificação, rendimento.

Keywords: biodiesel, hydrated alcohol, transesterification, productivity.

1. INTRODUÇÃO

À exceção da energia hidroelétrica e da energia nuclear, a maior parte da energia consumida mundialmente tem a sua origem no petróleo, no carvão ou no gás natural. As reservas mundiais destas fontes energéticas são limitadas, sendo necessário procurar novas fontes de energia alternativas¹.

Nesta perspectiva surgiram os óleos vegetais. De fato estes constituem uma fonte de energia renovável e inesgotável, possuindo um conteúdo energético próximo do diesel fóssil^{1,2}.

No entanto, os óleos vegetais apresentam algumas propriedades que inviabilizam sua utilização direta em motores. Essa diferença de propriedades entre o diesel e os óleos vegetais resulta principalmente da diversidade molecular entre esses dois grupos de substâncias. O diesel é constituído de hidrocarbonetos com número médio de carbonos em torno de quatorze. Os óleos vegetais são triésteres da glicerina, ou seja, produtos naturais da condensação da glicerina com ácidos graxos, cujas cadeias laterais de ácidos graxos têm números de carbono variando entre dez e dezoito, com valor médio de quatorze a dezoito para os tipos de óleos

mais abundantes. Além da presença do grupamento funcional do tipo de éster, os óleos vegetais possuem peso molecular cerca de três vezes maior que o diesel^{3,4}.

De um modo geral, biodiesel foi definido pela "National Biodiesel Board" dos Estados Unidos como o derivado mono - alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel)⁴.

A transesterificação de um óleo com monoálcoois (alcoolise), mais especificamente metanol ou etanol, promove a quebra da molécula dos triacilglicerídeos, gerando uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerina como co-produto. O peso molecular desses monoésteres é próximo ao do diesel^{3,4}. A tendência mundial é de se realizar a transesterificação em meio básico, por questões econômicas e tecnológicas.

É reconhecido na literatura que a catálise básica tem problemas operacionais quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácido graxo livre, pois são formados sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final da reação. O mesmo ocorre quando existe quantidade considerável de água no meio reacional, pois, como discutido anteriormente, este contaminante leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes. No entanto, os catalisadores básicos tradicionais são largamente utilizados na indústria para obtenção de biodiesel, pois, além de serem menos agressivos aos equipamentos, apresentam atividades até 4.000 vezes superiores às verificadas para os ácidos minerais⁵.

O álcool mais utilizado é o metanol, derivado do petróleo, devido às facilidades cinéticas que proporciona à reação. Entretanto, o Brasil é um dos maiores produtores de álcool etílico oriundo da biomassa no mundo e este é um fator que estimula estudos de seu uso em substituição ao metanol^{6,7}.

Aliado a questão do esgotamento das reservas de petróleo e à busca por fontes de energia renovável está a questão do lixo, que a cada dia se torna um dos problemas mais graves da atualidade.

Atualmente, a reciclagem de resíduos agrícolas e agroindustriais vem ganhando espaço cada vez maior, não simplesmente porque os resíduos representam "matérias primas" de baixo custo mas principalmente porque os efeitos da degradação ambiental decorrente de atividades industriais e urbanas estão atingindo níveis cada vez mais alarmantes. Vários projetos de reciclagem têm sido bem sucedidos no Brasil e dentre eles destacam-se o aproveitamento de papel, plásticos, metais, óleos lubrificantes automotivos e industriais, soro de leite e bagaço de cana⁸.

Muitos estabelecimentos comerciais (restaurantes, bares, lanchonetes, pastelarias, hotéis) e residências jogam o óleo comestível (de cozinha) usado na rede de esgoto. O óleo mais leve que a água fica na superfície criando uma barreira que dificulta a entrada de luz e a oxigenação da água comprometendo assim, a base da cadeia alimentar aquática, os fitoplânctons. Além de gerar graves problemas de higiene e mau cheiro, a presença de óleos e gorduras na rede de esgoto causa o entupimento da mesma, bem como o mau funcionamento das estações de tratamento. Para retirar o óleo e desentupir são empregados produtos químicos altamente tóxicos, o que acaba criando uma cadeia perniciosa. Além de causar danos irreparáveis ao meio ambiente constitui uma prática ilegal punível por lei⁹.

O aproveitamento de resíduos de frituras vem ganhando espaço investigativo no Brasil com proposição de metodologias de reciclo apropriados, destacando-se entre outros, a produção de ésteres de ácidos graxos¹⁰.

A reciclagem é uma forma muito atrativa de gerenciamento de resíduos, pois transforma o lixo em insumos com diversas vantagens ambientais. Pode contribuir para a economia dos recursos naturais, assim como para o bem estar da comunidade¹.

2. METODOLOGIA

Materiais e Métodos

Foi utilizado álcool etílico hidratado (96°GL) da marca Enerquímica e hidróxido de sódio da marca Vetec com grau de pureza analítica. O óleo de fritura usado foi cedido por um estabelecimento comercial da cidade de Pato Branco. As análises de acidez e umidade foram realizadas de acordo com os métodos do Instituto Adolfo Lutz¹¹ e a cromatografia gasosa com detector FID. O planejamento fatorial utilizado foi do tipo 2 x 2 e realizado em duplicata.

Tabela 1 - Planejamento fatorial dos experimentos realizados.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
-	-	45	20
+	-	60	20
-	+	45	40
+	+	60	40

Metodologia de produção

Para estabelecer a quantidade de catalisador (NaOH) a ser usado na reação, foi somado o valor de 3,25 ao teor de ácidos graxos totais¹². Foram utilizados 500 ml de óleo de fritura, 250 ml de álcool etílico hidratado e 3,91 g de hidróxido de sódio. Os tempos e temperaturas utilizadas obedeceram com o planejamento fatorial. Após a reação foi adicionado 100 g de

glicerina com grau de pureza analítica para facilitar a separação de fases¹². A mistura então foi transferida para um funil de decante para a separação das fases por um período de vinte e quatro horas. A fase éster foi lavada com solução de ácido clorídrico 0,1 mol/l a 90°C até completa neutralização e logo após foi realizada a secagem dos ésteres pelo aquecimento a 110°C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análises físico-químicas óleo de fritura

O índice de acidez do óleo de fritura utilizado na reação foi de 1,31 mg NaOH/g. Este valor de acidez é aceitável para realização da reação de transesterificação. O teor de umidade no óleo foi de 0,11%, o que também está dentro dos parâmetros, principalmente por se tratar de óleo usado.

3.2 Análises físico-químicas biodiesel

O índice de acidez foi de $0,48 \pm 0,06\%$ e está de acordo com as normas da ANP, já o teor de umidade não está dentro das normas, com valor de $2,70 \pm 0,67\%$. Apesar de ter sido usado álcool etílico hidratado, não foi possível avaliar se esse fator interferiu no alto teor de umidade encontrado, pois essa determinação foi realizada após lavagem e secagem do biodiesel. Ficando assim, evidente que o processo de secagem do biodiesel não foi eficiente.

O rendimento médio da reação de transesterificação utilizando álcool etílico hidratado foi de $88,55 \pm 3,27\%$ em massa. O efeito dos fatores tempo e temperatura no rendimento da reação são apresentados na figura 1. Nota-se que o tempo não tem efeito significativo no rendimento da reação, porém, o aumento da temperatura apresenta significativo aumento do rendimento. Esta afirmação é comprovada pelo gráfico de Pareto apresentado na figura 2 a seguir, que também mostra o rendimento em função do tempo e temperatura.

Figura 1. Rendimento da reação de transesterificação em função do tempo e temperatura.

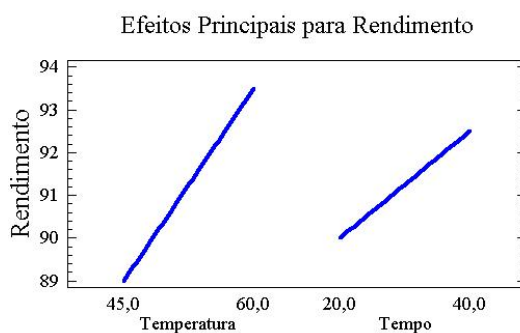
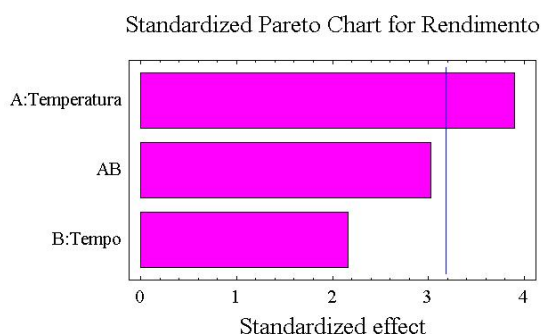


Figura 2. Rendimento da reação de transesterificação em função do tempo e temperatura.



Com o planejamento fatorial foi possível determinar que a melhor condição de trabalho foi com temperatura de 60°C e tempo de 40 minutos.

A conversão em ésteres etílicos avaliados pela cromatografia gasosa foi de $91,90 \pm 3,61\%$. Os teores de mono, di e triacilglicerídeos foram de 1,80%, 0,40% e 0,10% respectivamente. Podemos observar que apenas os valores de triacilglicerídeos estão dentro do recomendado pela ANP, que é de 1%, 0,25%, 0,25% para monoacilglicerídeos, diglicerídeos e triacilglicerídeos. Esses valores elevados de monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos podem ser resultados da falta de álcool na reação, devido à reação de transesterificação ter caráter reversível e precisar de excesso de álcool para ser completa¹² ou pela falta de catalisador, que também pode ter efeito na baixa conversão de ésteres.

4. CONCLUSÕES

A reação de transesterificação básica foi utilizada para a produção dos ésteres etílicos. O rendimento da reação determinado pela medida de peso e volume foi de $88,55 \pm 3,27\%$, a conversão em ésteres etílicos obtidos pela técnica de cromatografia gasosa foi de $91,90 \pm 3,61\%$, a ANP ainda não definiu limites para esse parâmetro, ficando subentendido que precisam de dados reais para fixar esse valor. É importante observar que, mesmo com a utilização de álcool etílico hidratado obtivemos uma boa conversão de triacilglicerídeos em ésteres etílicos. Também foi possível determinar que a temperatura tem expressiva influência no rendimento da reação, o que não ocorre para o tempo empregado e que a melhor condição de reação foi 60°C/40 minutos.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório da UTFPR. Ao Departamento de Química da UFPB pelas análises de cromatografia gasosa realizadas.

REFERÊNCIAS

- [1] FELIZARDO, P. M. G. *Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura*. Relatório de estágio (Licenciatura em Engenharia Química) QUERCUS, 2003.
- [2] OLIVEIRA, L. B. *Potencial de Aproveitamento energético de lixo e biodiesel de insumos residuais no Brasil*. Tese (Programa de pós-graduação em Engenharia) COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.
- [3] DANTAS, H. J. *Estudo termoanalítico cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (Gossypium hisutum)*. Dissertação (Mestrado em Química) UFPB, João Pessoa, 2006.
- [4] RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*. No. 31, 2003.
- [5] SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: some applications of catalysis in oleochemistry. *Química Nova*, vol. 30, No. 3, 2007.
- [6] LIMA, J. R. O.; et al. Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica *Química Nova*, vol. 30, No. 3, 2007.
- [7] PARENTE, E. J. S.; *Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado*. TECBIO, Fortaleza, 2003.
- [8] COSTA NETO, P. R.; RAMOS, L. P.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, vol. 23, No. 4, 2000.
- [9] ALBERICE, R. M.; PONTES, F. F. F. Reciclagem de óleo comestível usado através da fabricação de sabão. *Engenharia Ambiental*, vol.1, No. 1, 2004.
- [10] WUST, E. *Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), FURB, 2004.
- [11] INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos físicos e químicos para análise de alimentos*. 3ª ed., São Paulo, vol.1, 1985.
- [12] 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*, vol. 28, No. 1, 2005.