



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

ALCOÓLISE NÃO CATALÍTICA DE BLENDA DOS ÓLEOS RESIDUAIS DE FRITURA E CRAMBE

TRENTINI CP¹, POSTAUE N², REIS RR¹, SAMPAIO SC¹ e SILVA C^{2,3}

¹ Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas,
Departamento de Engenharia Agrícola

² Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Bioenergia

³ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Tecnologia

E-mail para contato: najla.postaue@live.com

RESUMO – O presente trabalho teve como objetivo avaliar a produção de ésteres do óleo residual de fritura (ORF), óleo de crambe (OC) e das blendas (ORF e OC) utilizando etanol supercrítico. Os experimentos foram realizadas em reator tubular, avaliando o efeito da temperatura (275 e 300 °C) e tempo de residência (10, 20,30 e 45 minutos), mantendo fixas as variáveis pressão (20 MPa) e razão mássica de óleo:etanol (1:2). Os resultados demonstraram que o incremento da temperatura e do tempo de residência favorecem a produção de ésteres, no entanto ocorreu aumento da decomposição. Na temperatura de 300 °C foi obtido maior teor de ésteres para o OC e blenda 25 ORF/75 OC com 70,84% e 67.95% respectivamente.

1. INTRODUÇÃO

O óleo residual de fritura (ORF) apresenta oferta expressiva, sendo considerado atrativo na síntese de biodiesel, devido ao baixo custo, apresentando-se como matéria-prima promissora, considerando as vantagens ambientais de valorização dos resíduos, bem como a diminuição dos custos do processo (Berrios *et al.*, 2010). No entanto o biodiesel produzido com o ORF demonstra baixa estabilidade oxidativa (Rahmanlar *et al.*, 2012), que está relacionado ao elevado teor de ácidos graxos insaturados do óleo (Yaakob *et al.*, 2014). Visando melhorar esta propriedade, óleos com maior estabilidade podem ser adicionados ao ORF, como o óleo de crambe (OC), que apresenta em sua composição o ácido graxo erúico, que resulta em boa estabilidade oxidativa do biodiesel (Wazilewski *et al.*, 2013), este ácido é predominante no OC, com teores de 56 a 63% (Tavares *et al.*, 2017).

Uma alternativa a catalítica alcalina homogênea é a produção de biodiesel utilizando fluidos com condições supercríticas. O método supercrítico, não necessita de catalisador, não é afetado pelo teor de AGL e água da matéria-prima, já que permite simultaneamente a transesterificação e esterificação dos AGL, resultando em uma taxa de reação elevada, podendo ser aplicada a uma ampla variedade de matérias primas, além dos processos de purificação e separação serem simples (Farobie e Matsumura, 2017).

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a obtenção de ésteres a partir de blendas de ORF/OC. As reações foram conduzidas em reator operado em modo contínuo,



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

utilizando etanol em condições pressurizadas. Para efeito comparativo, foram conduzidas reações com os óleos puros.

2. MATERIAIS E METODOS

Os substratos utilizados foram álcool etílico (Panreac 99,6% de pureza), OC e ORF doados pela fundação MS e por restaurante da cidade de Umuarama- PR, respectivamente. Para caracterização dos óleos e análises cromatográficas em fase gasosa foram utilizados: hidróxido de potássio, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, cloreto de sódio, n-heptano, n-hexano, éter etílico, metanol, álcool etílico, heptadecanoato de metila, BF₃ metanólico e fenoltaleína.

O diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para reações é descrito no trabalho de Mello *et al.* (2017). A transesterificação com etanol pressurizado foi investigada para o ORF, OC e de suas blendas (50/50 e 25/75 de ORF/OC) nas temperaturas de 275 e 300 °C, nos tempos de residência de 10, 20, 30 e 45 minutos, mantendo a pressão em 20 MPa e razão mássica de óleo:etanol de 1:2.

O óleo residual de fritura e de crambe utilizados nas reações foram caracterizados quanto ao índice de acidez conforme a (AOCS Ca 5a-40), AOCS (1990) e teor de umidade por gravimetria. A convertibilidade foi determinada utilizando metodologia de Gonzalez *et al.* (2013). A composição dos ácidos graxos foi realizada conforme a metodologia de Santos Júnior *et al.* (2014) com a derivatização da amostras e análise por cromatografia gasosa conforme Rodrigues *et al.* (2017). Para determinação dos teores de ésteres etílicos e decomposição utilizou-se metodologias descritas por Trentini *et al.* (2018).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais ácidos graxos identificados para o OC foram o erúico (52.62 ± 0.70), oleico (19.39 ± 0.21) e linolênico (8.83 ± 0.26). Para ORF os principais ácidos graxos encontrados foram o linoleico (48.00 ± 0.29), oleico (29.25 ± 0.20) e palmítico (12.72 ± 0.12). O teor de AGL e convertibilidade foram de $5,34\% \pm 0.03$ e $96,82\% \pm 0,73$ para o OC e $1,62\% \pm 0.15$ e $92,98\% \pm 1,49$ para o ORF, respectivamente.

A cinética da reação obtida nas temperaturas de 275 e 300 °C assim como a decomposição da reação podem ser visualizadas na Figura 1. Verifica-se que o aumento da temperatura de 275 para 300 °C influenciou a obtenção de ésteres, ocorrendo aumento da taxa de reação tanto para os óleos puros como para suas misturas, assim como um incremento do teor de ésteres é observado com o uso de tempos de residência mais longos, ambos efeitos foram constatados no trabalho de Silva *et al.* (2014) e Abdala *et al.* (2014).

O aumento do tempo de residência, elevou o teor de ésteres obtidos em todas as condições experimentais, sendo que a 300 °C em 45 minutos foi obtido 70,85, 65,95, 62,97 e 56,35% de ésteres para o OC, para blenda com 25 % e 50% de ORF e para o ORF puro respectivamente. O óleo de residual de fritura apresentou baixo teor de ésteres quando comparado com o óleo de crambe tanto para a temperatura de 275 e 300 °C. A partir das blendas realizadas entre estes dois óleos foi possível melhorar o teor de ésteres obtido em relação ao óleo residual de fritura. Sendo que a blenda com 25 ORF/75 OC demonstrou maior teor de ésteres, que a blenda 50 ORF/50 OC.

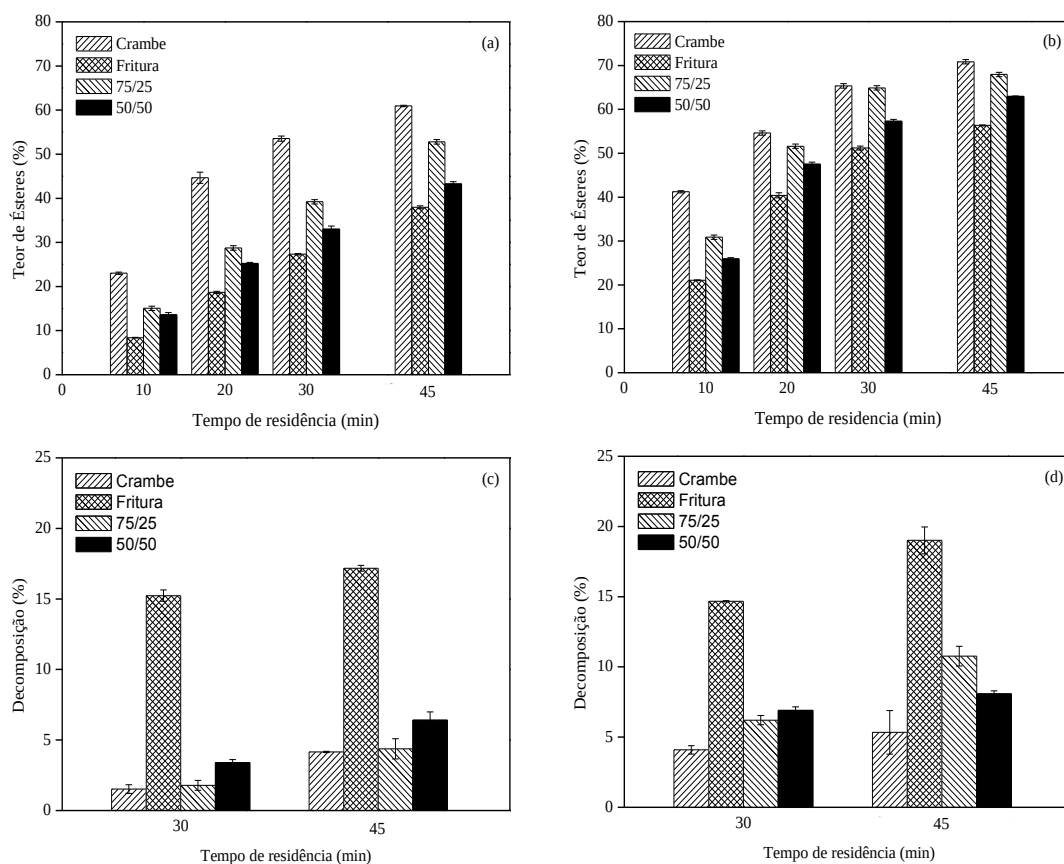


Figura 1- Cinética da reação do óleo de crambe, fritura e blendas nas temperaturas (a) 275 °C e (b) 300 °C, e decomposição das reações a (c) 275°C e (d) 300 °C.

A Figura 1 (c) e (d) demonstra maior decomposição nas reações com óleo de fritura, sendo que com as blendas é possível diminuir a decomposição na reação, e consequentemente obter um maior teor de ésteres. Já que o teor de ésteres de ácidos graxos saturados aumenta com a temperatura, ao mesmo tempo, os ésteres de ácidos graxos insaturados podem ser consumidos por reações de degradação térmica mais facilmente do que os saturados (He *et al.*, 2008).

A partir desse estudo pode concluir-se que as blendas ORF/OC beneficiou o aumento do teor de ésteres comparado com ORF. A utilização de longos tempos de reação e o aumento da temperatura favoreceram a transesterificação com etanol pressurizado dos óleos puros e das blendas produzindo maior teor de ésteres. Sendo que a blenda com 25% ORF e 75% de crambe a 300 °C e em 45 minutos foi obtido 67.95% de ésteres. No entanto o incremento da temperatura leva ao aumento de degradação térmica, sendo que a utilização da blenda reduziu a degradação da reação quando comparada com o ORF.

6. REFERÊNCIAS

ABDALA ACA, COLONELLI TAS, TRENTINI CP, OLIVEIRA JV, CARDOZO-FILHO L, SILVA EA, SILVA C, Effect of Additives in the Reaction Medium on Noncatalytic Ester



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

Production from Used Frying Oil with Supercritical Ethanol. *Energy Fuels* v. 28, p. 3122–3128, 2014.

AOCS, American Oil Chemists' Society. *Official methods and recommended practices*. 4. ed. Champaign, v.2, 1990.

BERRIOS M, MARTÍN MA, CHICA AF, MARTIN A, Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. *Chem. Eng. J*, v. 160, p. 473–479, 2010.

FAROBIE O, MATSUMURA Y, State of the art of biodiesel production under supercritical conditions. *Prog. Energ. Combust*, v. 63 p. 173-203, 2017.

GONZALEZ SL, SYCHOSKI MM, NAVARRO-DÍAZ HJ, CALLEJAS N, SAIBENE M, VIEITEZ I, JACHMANIÁN I, SILVA C, HENSE H, OLIVEIRA JV, Continuous Catalyst-Free Production of Biodiesel through Transesterification of Soybean Fried Oil in Supercritical Methanol and Ethanol. *Energy Fuels* v. 27, p. 5253–5259, 2013.

HE H, TAO W, ZHU S, Continuous production of biodiesel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel*, v.86, p. 442-447, 2007.

MELLO BTF, GONÇALVES JE, RODRIGUES GM, CARDOZO-FILHO, L, SILVA C, Hydroesterification of crambe oil (*Crambe abyssinica* H.) under pressurized conditions. *Ind. Crop. Prod*, v. 97, p. 110–119, 2017.

RAHMANLAR I, YUCEL S, OZÇIMEN D, The production of methyl esters from waste frying oil by microwave method. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* v. 7, p. 698–704, 2012.

RODRIGUES GM, CARDOZO-FILHO L, SILVA C, Pressurized Liquid Extraction of Oil from Soybean Seeds. *Can. J. Chem. Eng.* v.95, p. 2383–2389, 2017.

SANTOS JÚNIOR OO, MONTANHER PF, BONAFÉ EG, PRADO IN, MARUYAMA SA, MATSUSHITA M, VISENTAINER JV, A Simple, Fast and Efficient Method for Transesterification of Fatty Acids in Foods Assisted by Ultrasound Energy. *J. Brazil. Chem. Soc.*, v. 25, p. 1712-1719, 2014.

SILVA C, COLONELLI TAS, SILVA EA, CABRAL VF, OLIVEIRA JV, CARDOZO-FILHO L, Continuous Catalyst-Free Production Of Esters From *Jatropha Curcas* L. Oil Under Supercritical Ethanol. *Braz. J. Chem. Eng.* v.31, p. 727-735, 2014.

TAVARES GR, MASSA TB, GONÇALVES JE, SILVA C, SANTOS WD, Assessment of ultrasound-assisted extraction of crambe seed oil for biodiesel synthesis by in situ interesterification. *Renew. Energ.* v.111, p. 659-665, 2017.

TRENTINI CP, FONSECA JM, CARDOZO-FILHO L, REIS RR, SAMPAIO SC, SILVA C, Assessment of continuous catalyst-free production of ethyl esters from grease trap waste. *J. Supercrit. Fluid.* v.136, p. 157–163, 2018.

WAZILEWSKI WT, BARICCATTI RA, MARTINS GI, SECCO D, SOUZA SNM, ROSA HA, CHAVES LI, Study of the methyl crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) and soybean biodiesel oxidative stability. *Ind. Crop. Prod.* v. 43, p. 207–212, 2013.

YAAKOB Z, NARAYANAN BN, PADIKKAPARAMBIL S, UNNI KS, AKBAR P, A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renew. Sust. Energ. Rev.* v. 35, p.136–153, 2014.