

MÉTODOS ANALÍTICOS ALTERNATIVOS PARA A DETERMINAÇÃO DA QUALIDADE DE ÉSTERES ETÍLICOS DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

R. C. GARCIA¹ e E. MARTIM¹

¹ Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Escola Politécnica
E-mail para contato: raphaela.garcia@icloud.com, emerson.martim@pucpr.br

RESUMO – A unidade de produção contínua de biodiesel da PUCPR passa por otimizações no processo, e necessita que a qualidade de seu produto seja atestada. Através de métodos analíticos que dispensam a necessidade de reagentes altamente tóxicos ou poluentes, bem como a de equipamentos de alto custo de aquisição, é possível obter resultados bastante precisos e confiáveis. Este trabalho tem por objetivo a aplicação de metodologias simplificadas para a determinação de parâmetros que comprovem a boa qualidade do biodiesel efluente da Fazenda Galha Azul da PUC-PR. As metodologias adaptadas foram empregadas nas determinações dos índices de acidez e de iodo, número de cetano, grau de insaturação e ponto de fulgor. Os resultados obtidos comprovam que o biodiesel analisado atende em várias análises às especificações da ANP, e que as metodologias utilizadas são passíveis de confiança quanto à determinação da qualidade do biodiesel em uma planta de processo de produção. Todas se mostraram e replicáveis em campo, gerando economia de tempo e dinheiro na otimização.

1. INTRODUÇÃO

Segundo Aricetti (2010), o Brasil apresenta uma vantagem em relação aos outros países no que se relaciona com biocombustíveis: a produção de etanol. A produção de biodiesel utilizando etanol na reação de transesterificação sinaliza para uma maior independência energética do país. O Brasil não produz metanol, muito usado na preparação de biodiesel, e principalmente produzido a partir de petróleo apesar de haver outras rotas sintéticas possíveis.

Alguns dos problemas relacionados ao biodiesel são devido a seu alto custo de produção. Entretanto, isso pode ser minimizado e parcialmente compensado através de melhoria do processo, do emprego de matérias-primas de baixo valor agregado, o que acaba por impulsionar o investimento e a pesquisa por tecnologias para a utilização de óleos de descarte, como por exemplo, óleo de fritura.

De acordo com Felizardo *et al.* (2006) a enorme quantidade de óleo de fritura produzido no mundo hoje gera um enorme problema na disposição final. Este resíduo dificulta a operação das plantas de tratamento de água, visto que é um contaminante para o tratamento secundário e terciário. Em muitos casos, é incorporado à ração animal, causando sérios problemas à saúde pública. O uso do óleo de fritura para a produção de bioenergia é, portanto, considerado bastante promissor.

O biodiesel foi oficialmente introduzido na matriz energética brasileira a partir da lei 11097, publicada em 13 de janeiro de 2005. A partir dessa lei, fica sob responsabilidade da ANP definir os limites de variação admissíveis para efeito de medição e aferição da qualidade do biodiesel produzido e comercializado em território nacional. Além do controle de qualidade, também é responsabilidade da ANP a regulamentação, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura petrodiesel-biodiesel.

A análise do biodiesel produzido é indispensável para garantir que o produto final esteja em condições necessárias de aptidão para a finalidade a que se destina. Com o correto controle de qualidade, é possível que as medidas necessárias para a eliminação das causas das não conformidades encontradas sejam imediatamente tomadas através de ações corretivas, bem como ações preventivas que possam evitar uma possível nova ocorrência dessas não conformidades. Quanto mais cedo se identificar um lote de biodiesel produzido fora dos padrões necessários para o consumo e comercialização, menos material será inadequadamente utilizado durante todo o processo de produção e, conseqüentemente, resultará em redução de gastos desnecessários de tempo e dinheiro. Os objetivos deste trabalho são a determinação do índice de acidez, índice de iodo, número de cetano, grau de insaturação e ponto de fulgor, através de análises rápidas e simplificadas.

2. METODOLOGIA

O biodiesel utilizado nas análises, produzido a partir de óleo residual de fritura, é efluente da unidade piloto de produção de biodiesel situada na Fazenda Gralha Azul da PUC-PR e é produzido via rota etílica, eliminando o uso de derivados petroquímicos.

2.1. Índice de Acidez

No método adotado pela Sociedade Americana dos Químicos de Óleo (American Oil Chemists' Society – AOCS), a amostra de biodiesel a ser analisada deve ser dissolvida numa mistura de tolueno e álcool isopropílico. Tolueno também é o solvente usado para a fabricação da cola de sapateiro, droga psicoativa e de efeito semelhante à cocaína no organismo humano. A fim de reduzir a toxicidade das substâncias químicas utilizadas para essa análise, Aricetti (2010) propõe um método titulométrico com indicador visual, seguindo os mesmos princípios do método da AOCS, com reagentes consideravelmente menos perigosos.

Para a determinação do índice de acidez através do método titulométrico com indicador visual, inicialmente preparou-se o solvente de titulação através de uma solução álcool etílico-água destilada na proporção 1:1 em volume. Em seguida, pesou-se cerca de 20,0 g de biodiesel em um frasco de titulação e 75 mL de etanol 50% em volume, adicionando-se também 5 gotas de fenolftaleína. Titulou-se com a solução padronizada de NaOH 0,02M até apresentar coloração rosa. Este mesmo procedimento foi realizado para o branco, a fim de descontar sua acidez daquelas obtidas para a amostra de biodiesel. O índice de acidez (IA) fora expresso em mgNaOH/g amostra e calculado segundo a equação 1.

$$IA = \frac{(A - B) \cdot C \cdot 56,1}{M} \quad (1)$$

onde A é o volume em ml de titulante usado para titular uma amostra, B é o volume em ml de titulante para a titulação em branco, C é a concentração em mol/L da solução titulante e M é a massa da amostra em gramas.

2.2. Índice de Iodo

Aricetti (2010), o método de Wijs para a determinação do índice de iodo no biodiesel e em óleos e gorduras é amplamente utilizado, sendo oficialmente adotado pela AOCS. Esse método requer uso de solventes tóxicos, bem como o reagente de Wijs, que é composto de tricloreto de iodo em ácido acético glacial. Essa solução, além do alto custo, é muito tóxica e de difícil aquisição por ser controlada pela Polícia Federal. No método de Wijs, a amostra de biodiesel é dissolvida em tetracloreto de carbono, ressaltado por Morita (2007) como um dos mais tóxicos entre os solventes comumente usados e sendo, inclusive, cancerígeno. Por essa razão, o tetracloreto de carbono é por muitas vezes substituído pelo clorofórmio, mas esta substância também é altamente tóxica e possivelmente cancerígena.

O método de *Friedmann* utiliza solventes de baixa toxicidade, como o álcool etílico que é diluído com água, além de ser de consideravelmente mais rápida execução, pois não é necessário manter a solução em repouso por 30 minutos, como indicado no método de Wijs.

Determinou-se o índice de iodo pelo método modificado de *Friedmann*, em que pesou-se uma quantidade entre 0,10 e 0,15 g de biodiesel e a dissolveu em 15 ml de álcool etílico P.A. Em seguida, agitou-se fortemente com o agitador magnético durante 2 minutos, adicionou-se 20 mL de solução etanólica de iodo 0,1M. Levou-se o frasco novamente à agitação magnética moderada por 5 minutos e adicionou-se 200 mL de água destilada gelada. Reduziu-se a agitação magnética para lenta durante 5 minutos. Titulou-se a solução com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1M até adquirir cor levemente amarela, e então adicionou-se 3 mL de solução de amido 1% recém preparada. Observou-se o aparecimento da cor azul característica, e prosseguiu-se a titulação da solução até o aparecimento da coloração branca com aparência leitosa, ponto final da titulação. Calculou-se o índice de iodo (II) pelo método modificado de *Friedmann* representado pela equação 2.

$$II = \frac{(B - A) \cdot C \cdot 12,69}{M} \quad (2)$$

onde B é o volume em ml de tiosulfato de sódio gasto na titulação da prova em branco, A é o volume em ml de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra, C é a concentração em mol/l da solução do mesmo, e M é a massa da amostra de biodiesel, em gramas.

2.3. Número de Cetano

Uma das técnicas mais amplamente reconhecidas para a determinação do NC é através de um motor de determinação do índice de cetano (CFR), seguindo a norma ASTM D-613. Souza (2007) destaca que essa técnica é de custo muito elevado por causa dos equipamentos CFR e da necessidade de padrões químicos e técnicos altamente qualificados, contribuindo, assim, para pesquisas de desenvolvimento de correlações para avaliação do número de cetano por meio de outros dados experimentais mais facilmente determináveis.

A possibilidade de correlacionar diversas propriedades do biodiesel com a finalidade de reduzir o número de análises necessárias para caracterizá-lo, ocorre para reduzir também a

quantidade de uso desnecessário de reagentes químicos, dinheiro e tempo hábil. Uma proposta de correlação entre número de cetano e o índice de iodo é proposto por Aricetti (2010).

Através das equações 3 e 4, determinadas por Aricetti (2010) e geradas a partir da correlação com o índice de iodo (II), é possível determinar o número de cetano (NC). O coeficiente de correlação da equação 3 é $r^2 = 0,9000$ e da equação 4, $r^2 = 0,9685$.

$$NC = 63,627 - 0,0806.II \quad (3)$$

$$NC = 78,8560 - 0,4197.II + 0,0016.II^2 \quad (4)$$

2.4. Grau de Insaturação

De acordo com Lôbo *et al.* (2009), a estabilidade oxidativa do biodiesel está diretamente relacionada com o grau de insaturação dos alquil ésteres presentes, como também, com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica. A concentração de alquil ésteres com alto grau de insaturação varia de acordo com a matéria-prima utilizada na produção de biodiesel. Quanto maior o número de insaturações, mais suscetível está a molécula a degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível no motor.

Sendo índice de iodo uma estimativa da quantidade de insaturação presente no biodiesel, quanto maior o grau de insaturação, maior é também o índice de iodo. A partir dessa afirmação, Aricetti (2010) correlacionou índice de iodo com grau de insaturação.

Através da equação 5, também determinada por Aricetti (2010) e gerada a partir da correlação com o índice de iodo (II), com coeficiente de correlação $r^2 = 0,9989$ é possível determinar o grau de insaturação (GI), pela equação 5.

$$GI = -7,1729 + 1,0677.II \quad (5)$$

2.5. Ponto de Fulgor

O aparelho de Cleveland, de elevado custo de aquisição, é um dos métodos mais comuns para a determinação do ponto de fulgor. O ensaio consiste basicamente em depositar o fluido num recipiente onde o mesmo passará por um processo de aquecimento lento e contínuo. Um bico de gás fica a uma altura próxima do nível do fluido, servindo como criador de chama. No momento do ponto de fulgor, os vapores de combustível misturados com o ar se inflamam por um breve momento.

Com base no aparelho de Cleveland, Garcia (2014) criou um método modificado para a determinação do ponto de fulgor. Um cadinho com uma quantidade de biodiesel suficiente para que a ponta de um termômetro de mercúrio, centralizado e apoiado acima do cadinho por um suporte com braçadeira, seja completamente submersa no líquido. O cadinho foi então repousado sobre uma tela de amianto, que foi aquecida por um bico de Bunsen. Mapeou-se o aumento da temperatura do biodiesel com o auxílio do termômetro, enquanto pasou-se uma chama a cada 1 °C de elevação da temperatura do combustível.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nas análises do biodiesel estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Resultados das análises do biodiesel

Parâmetros	Resultados	ANP	Unidade
Índice de Acidez	0,70	< 0,5	mg NaOH/g
Índice de Iodo	59,9	anotar	g I ₂ /100g
Número de Cetano	56,73	anotar	-
Grau de Insaturação	49,33	anotar	-
Ponto de Fulgor	139	> 100	°C

O valor encontrado em laboratório foi 0,70 mg de NaOH/g. A legislação brasileira permite valor máximo de 0,50 mg de NaOH/g para índice de acidez no biodiesel. No entanto, a norma de padronização americana de biodiesel ASTM D6751 permite valores máximos de 0,80 mg de NaOH/g. Com essas duas informações, o índice de acidez determinado experimentalmente pode, portanto, ter difícil interpretação. A dificuldade na determinação visual do ponto de viragem também pode ter influenciado o valor final calculado. Uma titulação potenciométrica pode solucionar esse problema e deve ser testada em uma nova análise.

A determinação do índice de iodo através do método modificado de Friedmann se mostrou bastante simples, barata e de rápida execução. Em comparação com o método de Wijs, bastante utilizado para esse tipo de análise, existe uma acentuada diminuição do nível de toxicidade e poluição dos reagentes utilizados. Também não envolve o uso de equipamentos caros e não existe a necessidade da espera por 30 minutos para o repouso da solução ao abrigo da luz, como ocorre durante o método de Wijs. O valor encontrado foi de 59,9g I₂/100g de amostra de biodiesel. Apesar de não existir no Brasil um limite máximo ou mínimo para a concentração de iodo encontrado no biodiesel, a legislação europeia prevê que deve existir, no máximo, 120g I₂/100g de amostra. O lote analisado está, portanto, apto para utilização.

Através da determinação do índice de iodo, foi possível realizar uma correlação linear e determinar também o número de cetano. As duas equações demonstradas por Aricetti (2010), quando à elas substituído o índice de iodo encontrado experimentalmente em laboratório, fornecem números de cetano 59,36 e 56,73, respectivamente para as equações 3 e 4. O grau de insaturação não tem seu valor estipulado por legislações. O valor deve ser apenas anotado e utilizado para comparações futuras em análises com outros lotes de amostra de biodiesel. Valores discrepantes podem indicar algum tipo de alteração no processo de produção

O grau de insaturação é um outro parâmetro importante que é possível ser determinado através de uma correlação linear, de forma imediata e sem análises extras. Aricetti (2010) propõe outra equação, que quando à ela é substituído o índice de iodo previamente determinado, fornece grau de insaturação 49,33 para a equação 5. O grau de insaturação não tem seu valor estipulado por legislações. O valor deve ser apenas anotado e utilizado para comparações futuras em análises com outros lotes de amostra de biodiesel. Valores discrepantes podem indicar algum tipo de alteração no processo de produção.

A adaptação do método para a determinação do ponto de fulgor baseado no aparelho de Cleveland se mostrou de rápida execução e de fácil observação do ponto de fulgor. Não utiliza reagentes químicos e nem equipamentos de alto custo de aquisição. É necessário prestar bastante atenção aos primeiros sinais de uma combustão não sustentada e relacionar o

ponto de fulgor à temperatura exata desse momento. As temperaturas encontradas na análise foi 139 °C.

A legislação brasileira determina o ponto de fulgor como tendo temperatura mínima de 100 °C, enquanto a legislação europeia determina mínima de 120 °C. A temperatura encontrada experimentalmente para o ponto de fulgor pode ser considerada ideal para as duas legislações, qualificando o biodiesel analisado como dentro do padrão.

4. CONCLUSÕES

Os testes sugeridos neste trabalho e testados experimentalmente em ambiente laboratorial se mostraram confiáveis e confirmaram a qualidade do biodiesel produzido na Fazenda Gralha Azul da PUCPR. É possível se obter dados sobre o processo de produção, de forma rápida, através de análises simples do produto final. Quaisquer inconformidades podem ser facilmente identificadas e medidas necessárias para suas correções tomadas, resultando em economia significativa de tempo, dinheiro e gasto desnecessário de matéria-prima.

A redução da utilização de reagentes tóxicos é bastante interessante frente às rigorosas legislações ambientais e deve haver constante pesquisa pela busca de métodos alternativos mais sustentáveis. Possíveis correlações entre parâmetros de padronização do biodiesel também devem ser estudadas, pois apresentam grau elevado de confiabilidade e dispensam qualquer análise extra, resultando também em economia de tempo e dinheiro.

5. REFERÊNCIAS

- ARICETTI, J. *Métodos titulométricos alternativos para a avaliação da qualidade do biodiesel*. 2010. 149 f. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. *Diário Oficial da União, Brasília, DF*, 14 de janeiro de 2005.
- FELIZARDO, P. et al. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management*, v. 26, p. 487-494, 2006.
- GARCIA, R.; MARTIM, E. *Análises de Biodiesel por Técnicas Laboratoriais Simples*. In. III Congresso Sul-Brasileiro de Iniciação Científica e Pós-Graduação, 2014.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. P.; CRUZ, R. S. *Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos*. *Quim. Nova*, V. 32, 1596-1608, 2009.
- MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. *Manual de soluções, reagentes e solventes*. São Paulo: Editora Blucher, 2007.
- SOUZA, T. B. *Revisão da equação de cálculo de índice de cetano para as características do diesel comercializado no Paraná*. 2008. 142 f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.