

AValiação de Óleos de Soja com Diferentes Origens na Produção do Biodiesel via Rota Metálica

M. R. WOLF¹, I. S. T. PERASSI¹, N. ASSIS¹ e F. A. V. PEREIRA¹

¹ Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Departamento de Engenharia Química (Escola Politécnica)

E-mail para contato: meli.rwolf@gmail.com

RESUMO – Na busca por combustíveis alternativos com o propósito de minimizar o consumo de derivados de petróleo devido à alta emissão de gases poluentes, o biodiesel tem-se apresentado como uma alternativa acessível. Produzido a partir da transesterificação de óleos e gorduras na presença de álcool de cadeia curta, tem características que podem interferir no desempenho dos motores de combustão interna. Neste estudo objetivou-se realizar e analisar a produção de biodiesel via rota metálica a partir de óleo de soja virgem e residual (usado), na presença de hidróxido de sódio como catalisador, utilizando um planejamento experimental na otimização. Comparando o produto obtido oriundo de cada matéria prima utilizada, avaliou-se suas características com intenção de obter um produto viável economicamente e atender aos padrões de qualidade para sua utilização no Brasil. Após testes e aperfeiçoamentos no procedimento, obteve-se elevado rendimento (97,53%) e valores satisfatórios para as propriedades físico-químicas do biocombustível.

1. INTRODUÇÃO

Os derivados de combustíveis fósseis compõem as principais fontes energéticas no Brasil e no mundo, porém, se explorados de forma e quantidade inadequadas, podem se esgotar (RAMOS *et al.*, 2011). Segundo Lôbo *et al.* (2009), com o propósito de atender a demanda energética mundial e devido à grande poluição causada pela queima de combustíveis fósseis, as pesquisas a respeito de fontes de energia alternativas estão em constante crescimento. Como alternativa ao diesel mineral, pode-se usar o biodiesel - um biocombustível atóxico, oriundo de fontes renováveis e que emite quantidades de gases poluentes inferiores aos derivados de petróleo nos processos de combustão. Além disso, proporciona menores desgastes nos motores de combustão interna e baixo risco de explosão, podendo ser utilizado em forma de mistura com o mesmo sem necessitar alterações no motor para a sua utilização (LÔBO *et al.*, 2009; VILLADIEGO *et al.*, 2015).

O biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos obtidos principalmente da transesterificação dos triglicerídeos de gorduras e óleos com álcoois de cadeia curta como o metanol e o etanol, na presença de catalisador básico. De acordo com Lôbo *et al.* (2009), o metanol, álcool muito empregado para transesterificação em escala comercial pelo alto rendimento e baixo custo, é altamente reativo, o que resulta em menor temperatura e tempo de reação, sendo assim, mais rápido e fácil do que o etanol, apesar deste último ser menos tóxico e renovável, produzido a partir de biomassa.

Em conformidade com Villadiego *et al.* (2015), para resolver o problema de espaço para plantação e quantidade de água necessária para as oleaginosas, cita-se a possibilidade da utilização de óleos residuais, ou seja, óleos que já foram utilizados para frituras em domicílios e restaurantes, gerando ainda um destino para os mesmos e evitando a poluição de lagos e rios.

Conforme Barradas Filho (2015), Dapieve (2015) e Ramos *et al.* (2011), o biodiesel vem ganhando vários programas de incentivo à produção e uso nas últimas décadas, sendo que no Brasil as tentativas de implementação de biodiesel foram introduzidas na década de 1970. A produção de biodiesel a partir de óleo de soja é predominante no país, seguida por gordura bovina.

Desta forma, o presente estudo objetivou obter biodiesel a partir de óleo de soja residual e virgem via rota metílica, realizando a comparação de características e propriedades físico-químicas entre os óleos utilizados no processo e seus produtos. Visando melhoria nos resultados, um procedimento experimental de otimização foi elaborado variando o tempo de reação e a proporção entre óleo, metanol e catalisador, pretendendo aumentar o rendimento da reação e obter-se um produto dentro dos padrões requeridos e que possibilite bom funcionamento do motor.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Produção de Biodiesel

Primeiramente, realizou-se uma filtração a vácuo no óleo residual para remover impurezas oriundas de utilizações anteriores e armazenou-o em frasco fechado, sendo apenas esta a diferença entre os processos a partir de óleo virgem e residual.

Mensurou-se 250 mL de metanol com auxílio de uma proveta e transferiu-o para um béquer de 500 mL, juntamente com 5,0 g de hidróxido de sódio P.A.. Os reagentes foram misturados com auxílio de agitador mecânico até completa dissolução do catalisador. Posteriormente, 500 mL de óleo de soja foram aquecidos até 45 °C e adicionou-se a mistura de metanol e catalisador. Homogeneizou-se a mistura com o agitador magnético durante 5 minutos e posteriormente, mais 5 minutos com auxílio de bastão de vidro. A mistura foi colocada em um funil de decantação por aproximadamente 24 horas, até completa separação de fases. A glicerina, de cor escura, depositada no fundo do funil de separação foi retirada e armazenada em frasco âmbar.

Subsequentemente, realizou-se uma lavagem no biodiesel, constituída pelo mesmo volume de água a 90 °C em relação ao biodiesel colocada novamente no funil de separação, seguida de leve agitação e decantação até completa separação da água. Após, a água contendo o excesso de metanol foi retirada e realizou-se uma filtração a vácuo no biodiesel. Em seguida, verificou-se a massa e o volume do biodiesel formado e armazenou-o em frasco âmbar.

2.2 Otimizações

Com o propósito de otimização dos resultados obtidos com o procedimento experimental acima descrito, realizou-se um planejamento fatorial 2^3 , variando o tempo de reação, a massa do catalisador e a proporção metanol:óleo utilizada, parâmetros com grande influência no rendimento do produto, e permanecendo constante o volume de óleo (500 mL) e a temperatura de reação. A tabela 1 apresenta os ensaios realizados.

Tabela 1 – Ensaios realizados no planejamento experimental

Ensaio	Razão volumétrica óleo:metanol	Massa de catalisador (g)	Tempo de reação (min)
1	4:1	2,5	6
2	1:1	7,5	20
3	4:1	2,5	20
4	4:1	7,5	6
5	1:1	2,5	20
6	1:1	7,5	6
7	4:1	7,5	20
8	1:1	2,5	6
9	2:1	5,0	10

Fonte: as autoras, 2017.

2.3 Caracterização do Biodiesel

Massa específica: Determinou-se à aproximadamente 20°C com auxílio de um densímetro com escala 0,8 a 0,9 g/mL. Ensaios realizados em triplicata por amostra.

Índice de acidez: Determinou-se o índice de acidez conforme a norma ASTM D2500-05 descrita por Chendynski et al (2014).

Ponto de névoa: Verificado de acordo com norma ASTM D2500, citada por Dapieve (2015).

Teor de umidade: 5 g da amostra foram pesadas, colocadas em cadinho já dessecado com o auxílio da pipeta e levados à estufa a 105 °C. Após 24 horas, retirou-se a amostra da estufa e pesou-se. O teor de umidade foi calculado através da equação 1, descrita por Oliveira et al. (2015), onde TU indica o teor de umidade, v_f o volume final e v_i o volume inicial de amostra.

$$TU = \frac{v_f - v_i}{v_i} 100 \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Produção de Biodiesel e Otimizações

O rendimento da reação de transesterificação foi calculado fundamentando-se na massa de óleo de soja inicial e na massa do biodiesel obtida ao final da reação, segundo a equação 2.

$$Re = \frac{\text{massa de biodiesel}}{\text{massa de óleo}} 100 \quad (2)$$

Segundo Santos (2015), o rendimento da reação é um fator bastante importante economicamente e pode ser afetado com a mudança no tempo de reação, na temperatura e também pelas condições em que a matéria prima se encontra, como índice de acidez e umidade do óleo. A tabela 2 apresenta o rendimento das reações de transesterificação no ponto central.

A alta pureza dos reagentes e matéria prima explica o alto rendimento obtido. Pode-se observar uma diferença no rendimento do biodiesel a partir do óleo virgem e do óleo residual, a

qual pode-se fundamentar no fato de que, por mais que o óleo residual tenha passado apenas por um processo de cocção e seja realizada uma filtração à vácuo anteriormente a reação, o mesmo pode conter pequenas impurezas, maior umidade e acidez mais elevada (SANTOS, 2015). A figura 1 retrata o biodiesel obtido a partir da matéria prima diferenciada.

Tabela 2 – Rendimentos das reações de transesterificação

Óleo	Virgem	Residual
Re (%)	$97,53 \pm 0,02$	$94,13 \pm 0,52$

Fonte: as autoras, 2017.

Figura 1 – Biodiesel a partir de óleo virgem e óleo residual, respectivamente.



Fonte: as autoras, 2017.

Pode-se observar a diferença na coloração do biodiesel, devido à maior acidez e impurezas do óleo de fritura.

3.2 Otimizações

A tabela 3 apresenta o rendimento das reações para o planejamento experimental realizado. Os ensaios 2, 5, 6 e 8 apresentaram rendimento inferior aos demais. Pode-se notar que a reação para esses ensaios foi realizada com razão volumétrica 1:1 (óleo:metanol), ou seja, com maior volume de metanol. Nestes ensaios, houve maior quantidade de sabão e de emulsões formadas, dificultando a separação do produto final e ocasionando grandes perdas, principalmente na lavagem do produto final (MOREIRA, 2009).

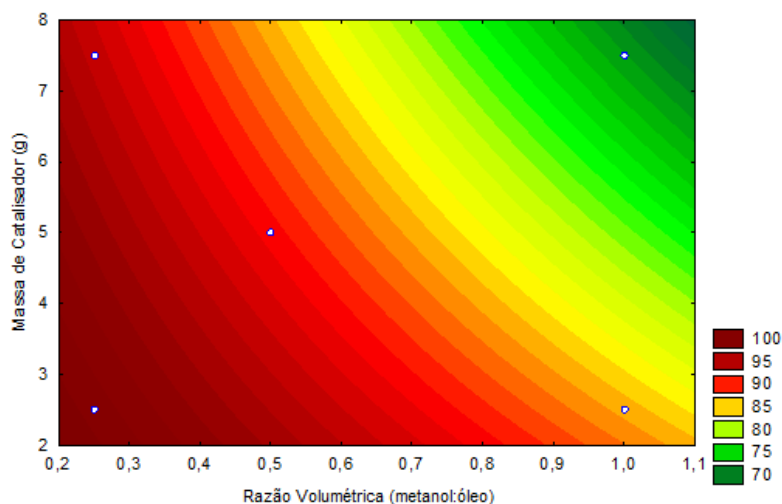
Tabela 3 – Rendimento das Reações de Transesterificação

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Rendimento (%)	95,68	62,19	95,69	89,34	56,78	55,84	90,43	86,49	97,53

Fonte: o autor, 2016.

Observa-se na figura 2 que a menor massa de catalisador e a menor razão volumétrica óleo:metanol resultaram em maior rendimento. Portanto, os ensaios que obtiveram os melhores rendimentos foram BT1, BT3 e BT9. Através desses ensaios pode-se observar ainda que o tempo não teve grande influência no rendimento da reação, pois houve pouca variação do volume de biodiesel obtido quando compara-se os ensaios 1 e 3, por exemplo.

Figura 2 – Contorno da resposta do rendimento com tempo de reação constante



3.3 Caracterização do Biodiesel

As características analisadas são evidenciadas na tabela 4, para os principais ensaios realizados.

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas dos biodieseis obtidos.

<i>Biodiesel</i>	ρ (kg/m ³)	IA (mg KOH/ g óleo)	Ponto de Névoa (°C)	TU (%)
Residual	877,4 ± 2,30	0,670 ± 0,222	0 ± 1	0,1282 ± 0,077
1	879,4 ± 9,71	0,322 ± 0,064	0 ± 1	0,2291 ± 0,202
3	882,8 ± 0,84	0,389 ± 0,101	0 ± 1	0,2582 ± 0,204
4	876,0 ± 0,64	0,276 ± 0,001	-1 ± 1	0,1393 ± 0,068
7	893,3 ± 2,59	0,312 ± 0,066	0 ± 1	0,7883 ± 0,085
9	881,0 ± 1,80	0,347 ± 0,097	-1 ± 1	0,1352 ± 0,085

Fonte: A autora, 2016.

A massa específica do biodiesel influencia no funcionamento e desempenho do motor. De acordo com a norma ANP 07/2008, este parâmetro deve estar entre 850 e 900 kg/m³. Todos os ensaios atenderam à essa exigência (LÔBO et al., 2009).

Ainda de acordo com esta norma, o índice de acidez reflete o grau de degradação do produto durante sua armazenagem e tem um limite máximo de 0,5 mg KOH/g amostra. O biodiesel obtido a partir de óleo residual obteve leve elevação neste parâmetro, provavelmente devido à matéria prima ser mais ácida do que o óleo virgem.

Segundo Dapieve (2015), o ponto de névoa é a temperatura onde ocorre a formação dos primeiros cristais de hidrocarbonetos e tem seu valor referência em 0°C. Sendo assim, os valores são satisfatórios pois indicam que o biodiesel obtido pode ser usado para baixas temperaturas.

Para teor de umidade, a norma ASTM D6751 determina 0,05% em volume de água como valor máximo (LÔBO et al, 2009). Os valores obtidos estão acima do permitido, porém pode ser explicado devido à lavagem com água realizada após a reação de transesterificação. Um processo para remoção desta umidade pode ser proposto na sequência do estudo.

4. CONCLUSÃO

O Brasil possui variedade e abundância quando se trata de matéria prima para produção de biocombustíveis, além do clima tropical e da vasta área geográfica, facilitando para que o biodiesel seja uma fonte propícia de energia renovável.

Nesta pesquisa, o biodiesel foi produzido por transesterificação com catálise básica a partir de óleos de soja de diferentes origens: residual e virgem. Após realização do planejamento experimental, concluiu-se que a metodologia utilizada é viável e que os ensaios 1, 3 e 9 apresentaram maiores conversões em ésteres metílicos e caracterização satisfatória.

A produção de biodiesel em escala industrial é uma boa alternativa para geração de empregos, para reduzir a dependência de importação do óleo diesel e ainda apresenta grandes vantagens ambientais.

5. REFERÊNCIAS

- BARRADAS FILHO, A. O.; Avaliação de matérias primas para qualidade de biodieseis pela predição de propriedades físico-químicas. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Eletricidade, Universidade Federal do Maranhão. São Luis, 2015.
- CHENDYNSKI, L.T. et al. Pontos de névoa e fluidez em biodiesel produzido por misturas de lipídios. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.3, p. 307-316, 2014.
- DAPIEVE, D. R. Análise da influência da temperatura sobre propriedades físico-químicas de amostra de diesel, biodiesel e suas misturas. Dissertação– Programa de Pós-Graduação em Tec. Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2015.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- OLIVEIRA, Maria Aparecida Bezerra et al. **Síntese e caracterização de biodiesel de algodão e soja**. Disponível em: < http://www.editorarealize.com.br/revistas/conepetro/trabalhos/Modalidade_4datahora_08_04_2015_21_54_11_idinscrito_1120_8ffa0c9459ba370fa993f866fcd91.pdf>. Acesso em: 07 ago. 2016.
- RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.
- SANTOS, D. Q. Transesterificação de triacilglicerol de óleos de milho e soja, 2010. Tese (Doutorado) – Programa Multiinstitucional de Doutorado em Química, Universidade Federal de Goiás/Universidade Federal de Mato Grosso do Sul/Universidade Federal de Uberlândia, 2015.
- VILLADIEGO, M. M.; ROA, Y. O.; BENÍTEZ, L. T.. Esterificación y transesterificación de aceites residuales para obtener biodiesel. **Revista Luna Azul**, n. 40, p. 25-34, 2015.