

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA: AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PRODUÇÃO VIA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

M. F. MARQUES¹, P. S. MORAES¹ e L. A. A. PINTO¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande, Departamento de Química e Alimentos-EQA
mmsap1998@hotmail.com

RESUMO – A queima de combustíveis fósseis ainda é a principal fonte de energia mundial. Substituir ou minimizar o uso desses recursos não renováveis consiste em uma crescente necessidade. Neste contexto, a produção de biodiesel utilizando como matéria-prima óleo residual, um poluente de solos e fontes de água, consiste em uma alternativa promissora. Pois, supriria a demanda energética, sem a produção de poluentes atmosféricos e ainda descartaria de forma adequada esse resíduo. O principal processo de produção de biodiesel, consiste basicamente na reação de transesterificação, na qual, um triglicerídeo presente no óleo reage com álcool primário, resultando em glicerina e biodiesel. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar quatro parâmetros de processo: temperatura (°C), tempo reacional, concentração do catalisador e a proporção de óleo e álcool, objetivando um maior rendimento em biodiesel. Foi utilizado como matéria-prima o óleo de soja residual oriundo da planta piloto BIOSUL, da Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande. Foi possível a produção de biodiesel com o uso dessa matéria-prima, sendo a melhor condição, com um rendimento de 71,77%, quando a temperatura foi de 60 °C, com 90 min de processo, adicionando 2 % de catalisador (KOH) e uma proporção de 1:12 de óleo e etanol.

1. INTRODUÇÃO

A exploração dos recursos naturais em particular os não renováveis, tendo como maior exemplo a produção de combustíveis à base de petróleo e seus derivados, vem cada vez mais despertando o interesse de empresários e pesquisadores na busca de alternativas, que amenizem seus custos e malefícios a natureza. Da mesma forma, diariamente pelos mais diversos setores produtivos são descartados inadequadamente inúmeros poluentes atmosféricos, aquáticos e terrestres agravando cada vez mais as condições ambientais do planeta. Neste contexto, utilizar um resíduo poluente do solo e lençóis freáticos como o óleo de fritura, para a obtenção de biodiesel, consiste em uma alternativa altamente promissora.

A produção de biodiesel ocorre principalmente pelo processo de transesterificação. Os triglicerídeos presentes no óleo reagem com álcool primário formando glicerina e biodiesel, pode-se utilizar catalisadores básicos ou ácidos, catálise heterogênea, enzimática entre outros. Vale salientar que a matéria-prima para produção deste biocombustível, consiste em um dos principais fatores para a otimização do processo de produção, porém a temperatura de reação,

tipo de álcool, tempo reacional, tipo e concentração de catalisador, pH, velocidade de agitação são fatores muito importantes, que ainda vem sendo estudados e avaliados, objetivando principalmente o rendimento em biodiesel (Haertel, 2009).

Neste sentido, utilizar como matéria-prima para a produção de biodiesel óleos vegetais não comestíveis, gorduras animais e óleos residuais vem cada vez mais se destacando pelo fato de representar cerca de 80 % do custo de produção (Girish, 2013). Dessa forma o presente trabalho teve como objetivo avaliar quatro parâmetros de processo: temperatura (°C), tempo reacional, concentração do catalisador e a proporção de óleo e álcool adicionado, tendo como resposta o rendimento em biodiesel, e assim determinar a melhor condição de produção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Óleo residual

O óleo de soja residual utilizado foi coletado da planta piloto BIOSUL da Escola de Química e Alimentos – Campus Carreiros da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). O óleo residual foi previamente decantado para retirada de sólidos grosseiros, após foi então homogeneizado e armazenado em um frasco âmbar.

2.2. Análises físico-químicas

Todas as análises físico-químicas foram determinadas pela metodologia oficial, descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (Instituto Adolfo Lutz, 2008).

Índice de acidez (IA): Em um erlenmeyer de 125 mL foi adicionado 2 g de amostra (óleo residual). Após foi colocado 25 mL de solução éter etílico:álcool etílico na proporção de 2:1 (v/v). O sistema foi agitado até a completa diluição do óleo. Foram adicionados 3 gotas do indicador fenolftaleína. E a titulação foi realizada com solução de NaOH (0,1N) até o surgimento da cor rosa, estável por 30 s. O cálculo foi realizado conforme Equação 1.

$$IA = \frac{(V_{NaOH} \times f \times 5,61)}{m_{\text{óleo inicial}}} \quad (1)$$

onde: IA é o índice de acidez (mg KOH/g); V_{NaOH} é o volume de titulante gasto (mL); f é o fator de padronização do titulante (mol/L); 5,61 é o equivalente grama do KOH; $m_{\text{óleo inicial}}$ é a massa da amostra (g).

Umidade: Previamente um cadinho de alumínio foi levado a estufa por 1 h a 105°C. Em seguida, colocou-se em dessecador por aproximadamente 15 min para o resfriamento total do mesmo. A massa do cadinho foi medida e foi adicionado 3,00 g da amostra. A amostra foi colocada em estufa a 105 °C. Após 1 h foi realizado a pesagem. Repetiu-se o procedimento até massa constante. Sendo calculada de acordo com a Equação 2.

$$U = \frac{(m_{\text{úmida}} \times m_{\text{seca}})}{m_{\text{úmida}}} \quad (2)$$

onde: U é a umidade (%); $m_{úmida}$ é a massa inicial de óleo; m_{seca} é a massa de óleo após período em estufa (g).

Densidade: A determinação da densidade foi pela técnica de picnometria. Primeiramente, a massa do picnômetro limpo e vazio foi medida. O picnômetro foi preenchido com água para a calibração do mesmo. A temperatura medida no dia da análise foi de 27°C e a massa específica da água (g/cm³) tabelada correspondente foi de 0,99652g/cm³. De posse desses dados, foi possível obter a densidade da amostra de óleo residual na temperatura estabelecida, conforme Equação 3.

$$\rho_{\text{óleo}, H_2O} = \left(\frac{m_{\text{óleo}}}{m_{\text{água}}} \right) \quad (3)$$

2.3 Reação de transesterificação

Para a produção de biodiesel pela reação de transesterificação, primeiramente o catalisador básico hidróxido de potássio (KOH) foi dissolvido em etanol, sob agitação magnética com controle da temperatura. Após completa dissolução e quando a temperatura reacional desejada foi atingida, adicionou-se a esta solução 50 g de óleo de fritura sob agitação magnética. Posteriormente foi deixado reagir até atingir o tempo reacional estudado. Em seguida, a solução foi colocada em um funil de separação para a decantação e visualização da separação de fases. A fase inferior (contendo sabão, glicerol e excesso de catalisador) foi retirada e reservada. A fase superior foi lavada com água destilada à temperatura ambiente até pH 7,0 e o excesso da mesma e de álcool foi retirado em estufa a vácuo, por 6 h à 60°C.

2.4 Análise estatística

Na avaliação da melhor condição operacional para a produção de biodiesel, foi utilizado a comparação entre as médias com a realização do teste de Tukey, a um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), com o auxílio do *software Statistic 8.0*. Os valores dos parâmetros de estudo, apresentados na Tabela 1, foram estabelecidos através de dados da literatura e de testes preliminares.

Tabela 1 – Condições operacionais

Parâmetros	Valor	
t (min)	30	90
T (°C)	60	80
*[KOH] (%)	2	5
** (ól:et)	1:6	1:12

*[KOH] = concentração de catalisador em % (KOH); (ól:et) = proporção de óleo residual e álcool primário (etanol) (v/v).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise físico-química do óleo residual

Os testes de índice de acidez, umidade e massa específica da amostra de óleo residual e óleo de soja virgem estão descritos na Tabela 2. As análises foram realizadas em triplicata.

Tabela 2 – Parâmetros físico-químicos do óleo residual

	Índice de acidez (mg KOH/ g óleo)	Umidade (%)	Massa específica (g/cm ³)
Óleo residual	1,08 ±0,02	1,25 ±0,04	0,919 ±0,003
Óleo de soja virgem	0,10 ±0,08	0,05 ±0,05	0,920 ±0,004

Índice de acidez (mg KOH/g óleo), umidade (%) e massa específica (g/cm³)

A determinação do índice de acidez apresenta a quantidade de ácido graxo livre (AGL) presente na amostra. Um elevado IA pode indicar que o óleo sofreu quebras em sua cadeia lipídica, proporcionando um maior teor de IA. Conforme Tabela 2, o IA do óleo residual utilizado foi superior quando comparado ao óleo de soja virgem, sugerindo que houve degradação térmica pelo processo de fritura. Segundo que pela resolução ANP 014/2012, o teor de IA presentes no óleo ou biodiesel, tem o limite máximo de 0,5 mg KOH/g óleo. Um elevado IA, juntamente com um alto teor de água proporciona menores rendimentos em biodiesel (Meier, 2014; Coutinho, 2015).

A determinação do percentual de umidade também consiste em um parâmetro de grande importância para um bom rendimento em biodiesel. Um elevado teor de água pode dificultar, ou até mesmo inviabilizar, o processo de produção de biodiesel via catálise alcalina, favorecendo a reação paralela, que consiste na reação de saponificação (Agaewal *et al.*, 2012). Conforme pode ser observado na Tabela 2, o óleo residual apresentou um valor de umidade 25 vezes maior que a do óleo de soja virgem. Já os resultados de massa específica, não se alteraram com o processo de fritura, e encontraram-se de acordo com os parâmetros previstos pela ANVISA para óleos residuais.

3.2. Análise estatística

Mesmo utilizando valores já estabelecidos na literatura para os parâmetros em estudo (temperatura de processo, tempo reacional, concentração de catalisador e proporção de óleo e álcool), foram realizados testes preliminares. Pois devido ao uso de uma matéria-prima oriunda de um processo de fritura, ela poderia diferenciar-se tanto pelas condições desse processo (temperatura e tempo), assim como pelo alimento, a qual foi exposta.

Por meio dos testes preliminares foi observado que com uma concentração de 5 % de catalisador juntamente a uma proporção de óleo e etanol de 1:6 (v/v), não ocorreu a separação de fases nos experimentos. O excesso de catalisador aliado a uma proporção relativamente baixa de etanol, favoreceu a reação inversa a transesterificação (formação de sabão). Consequentemente não houve separação de fases, independente da temperatura e do tempo reacional utilizados. Estes tratamentos foram descartados para a realização da análise estatística.

Foi realizado a comparação de médias pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5 % ($p < 0,05$). A Tabela 3 apresenta os tratamentos realizados e o respectivo percentual de rendimento em biodiesel obtido em cada um deles.

Tabela 3 – Parâmetros de estudo e percentuais de Rendimento

Tratamento (n°)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Concentração de KOH (%)	Proporção óleo etanol (v/v)	Rendimento (%)
1	80	90	2	1:6	55,96 ±0,9 ^b
2	80	30	2	1:6	4,61 ±0,4 ^g
3	60	90	2	1:12	71,77 ±0,8 ^a
4	80	90	5	1:12	36,45 ±0,7 ^e
5	60	30	5	1:12	26,57 ±0,4 ^f
6	60	30	2	1:6	42,4 ±1,4 ^c
7	80	30	2	1:12	9,85 ±0,2 ^g
8	60	90	2	1:6	43,15 ±1,1 ^{cd}
9	60	90	5	1:12	46,93 ±0,9 ^d
10	80	30	5	1:12	13,9 ±0,9 ^g

Letras diferentes em mesma coluna apresentam diferença significativa com $p < 0,05$

Conforme pode ser observado na Tabela 3, o tratamento n° 8 não diferiu significativamente do tratamento n° 6, tendo o tempo reacional como única condição distinta (valores de 90 min e 30 min respectivamente), estabelecendo que nessas condições o tempo não foi relevante no resultado final. Da mesma forma o tratamento n° 8 não diferiu do tratamento n° 9 com 5% de significância, porém nestas duas condições operacionais tanto a concentração de catalisador quanto a proporção óleo e etanol distinguem-se. Os tratamentos n° 7 e n° 10 também não apresentaram diferença entre as médias, apresentando apenas distintas concentrações de catalisador, propondo que nessas condições experimentais a concentração de catalisador não alterou o rendimento em biodiesel. Os demais experimentos apresentaram diferença com 95 % de confiança.

Neste contexto, foi possível determinar que a melhor região de trabalho que proporcionou um maior rendimento em biodiesel, conforme os resultados apresentados na Tabela 3, foi na menor concentração de catalisador (2 %) e no maior tempo reacional (90 min), independente da temperatura e da proporção de óleo e etanol utilizado, conforme observado nos resultados dos tratamentos n° 1 e n° 3 com 55,96 % e 71,77 % de rendimento em biodiesel respectivamente.

4. CONCLUSÃO

Os resultados da análise físico-química para o óleo residual demonstraram que o óleo apresenta elevada acidez e umidade, sendo necessário um prétratamento para sua utilização na produção de um biodiesel de boa qualidade. O maior rendimento foi obtido nas seguintes condições: 60°C, 90 min de processo, 2 % de catalisador (KOH) e uma proporção de 1:12 de óleo e etanol, obtendo-se 71,77 % de rendimento em biodiesel.

5. REFERÊNCIAS

AGARWAL, M.; CHAUHAN, G.; CHAURASIA, S. P.; SINGH, K. Study of catalytic behaviour of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* v. 43, p. 89-94, 2012.

- ANVISA. *Óleos e gorduras usados em frituras*. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/ALIMENTOS/informes/11_051004.htm>. Acesso em: 18 de março de 2017.
- COUTINHO, V. V.; JESUS, T. M. de; FERNANDES, D. M.; MALPASS, G. R. P.; SILVA, P. P. Avaliação e aproveitamento do resíduo de óleo vegetal coletado no ru/uftm para a produção de biodiesel. In: *Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*. São Paulo: Blucher, v. 1, p. 192-197, 2015.
- GIRISH, N. Utilization of a cost effective solid catalyst derived from natural white bivalve clam shell for transesterification of waste frying oil. *Fuel*, v. 111, p. 653-658, 2013.
- HAERTEL, P. L. *Desenvolvimento de um novo processo para a produção de biodiesel etílico de mamona*. (Dissertação de Mestrado em Química Tecnológica Ambiental), Universidade Federal do Rio Grande, RS, 2009.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos Físico-Químicos para análises de alimentos*. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.
- MEIER T. R. W.; CRIPA F. B. C.; FEROLDI M.; PAULO CREMONEZ P.; SCHNEIDER L. T.; BONASSA G.; TELEKEN J. G. Avaliação da produção de ésteres metílicos e glicerol a partir das misturas de óleo residual, de soja e de canola. *Rev. Technol.*, Maringá, p. 73-81, 2015.