



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

ANÁLISE COMPARATIVA DO RENDIMENTO E DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURAS E DE PINHÃO MANSO

Letícia Maciel Espíndola¹; Vinicius Oliveira Araujo²; Leila Cristina Konradt-Moraes³;

UEMS – Caixa postal 351 – CEP 79804-070 – Dourados - MS; E – mail: lme.espindola@yahoo.com;

¹Bolsista de iniciação tecnológica da UEMS; ²Bolsita de iniciação científica da UEMS ³Orientadora, Professora do curso de Química Industrial.

RESUMO

Devido à necessidade energética atual o desenvolvimento de alternativas para suprir tal demanda é necessário. A produção de biodiesel destaca-se como fonte de energia alternativa, por utilizar materiais renováveis e até mesmo resíduos em sua fabricação. O Brasil é considerado um país privilegiado por ser de grande biodiversidade e muito rico em plantas oleaginosas, cujas culturas em sua maioria são restritas a fins alimentícios. O Pinhão Manso é uma espécie nativa do Brasil e suas sementes produzem um óleo de excelente qualidade, semelhante ao diesel extraído do petróleo, que pode ser utilizado como combustível. A busca pela utilização de matérias-primas alternativas explora da mesma maneira o óleo residual de fritura, o qual, constantemente é descartado de forma inapropriada no ambiente causando danos econômicos e ambientais. Portanto, buscando alternativas de utilização de fontes diversas para obtenção de biodiesel, o presente trabalho visa comparar os biodieseis oriundos do óleo de Pinhão Manso e do óleo residual de fritura. Os biodieseis foram transesterificados durante 1 hora, com razão álcool:óleo (6:1), variando o uso de metóxido de potássio e metóxido de sódio como catalisadores. Para avaliar o rendimento e as características físico-químicas do produto obtido seguiram-se as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, conferindo que ambas as matérias-primas são eficientes para a produção de biodiesel, além de o metóxido de potássio ser um catalisador de bom desempenho e rendimento de produção.

Palavras-Chave: Biocombustível; Óleo residual de fritura; Óleo de Pinhão Manso.

INTRODUÇÃO

O biodiesel pode ser obtido por diferentes processos tais como craqueamento, esterificação ou transesterificação e produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais. A produção destes no Brasil é favorecida pela grande extensão de terras cultiváveis e climas diferenciados, o que propicia o cultivo de diversas matérias-primas como a mamona, dendê, girassol, babaçu, amendoim, soja, Pinhão Manso, dentre outras (COSTA NETO et al., 2000).

Dentre as fontes oleaginosas usadas para a obtenção do biodiesel o Pinhão Manso (*Jatropha curcas* L.) está sendo considerado como uma boa opção agrícola, pois suas sementes produzem um óleo de excelente qualidade, o biodiesel gera baixa poluição e a emissão de CO₂ pode ser reciclada nas grandes plantações, quase que em sua totalidade, sem aumento considerável de seu conteúdo no ambiente (OLIVEIRA et al., 2010).

O Pinhão Manso produz o biodiesel mais eficiente do mundo, embora não seja muito explorado no Brasil. Concentra em seus frutos até 40% de óleo, e ocorre espontaneamente em áreas de solos pouco férteis e de clima desfavorável à maioria das culturas alimentares tradicionais podendo assim ser considerado uma das mais promissoras oleaginosas do Sudeste, Centro-oeste e Nordeste do Brasil (FREITAS et al., 2010).

Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima para a obtenção do biodiesel. As possíveis fontes de óleos e gorduras residuais são as lanchonetes, cozinhas industriais, comerciais e domésticas, onde são praticadas as frituras de alimentos, indústrias as quais processam frituras de produtos alimentícios, esgotos municipais, onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, passível de se extrair óleos e gorduras, e águas residuais de processos de certas indústrias alimentícias, como as de pescados, de couro, dentre outras (SALVADOR et al., 2009).

No Brasil, atualmente, como não há leis que regulamentem o descarte dos óleos de fritura, muitos estabelecimentos comerciais e residenciais jogam este resíduo nas

redes de esgoto. Ao ser descartado desta maneira, há entupimento de tubulações, tornando necessário o uso de produtos químicos que são tóxicos, o que implica em danos ambientais. Ocasionalmente ainda o mau funcionamento das estações de tratamento de esgoto, que recebem cargas de óleos e graxas acima da capacidade de tratamento.

O emprego de óleos usados para produção de biodiesel transforma esse resíduo em matéria-prima, uma vez que representa uma alternativa potencialmente barata e ambientalmente correta, devido à origem renovável do óleo vegetal, além de ter destino nobre, pois não são descartados de maneira indevida. Ao analisar os efeitos causados ao meio ambiente, é possível aliar o destino correto do óleo residual à produção de biodiesel, que é consideravelmente menos poluente que o óleo diesel.

Diante das críticas de que o biodiesel é uma ameaça à segurança alimentar à medida que desvia o óleo alimentar para a produção do combustível e promove a substituição de culturas alimentares por energéticas no uso das terras, a utilização de matérias-primas alternativas é vista de forma positiva. Desta forma, neste trabalho, óleos residuais de fritura e óleos extraídos das sementes de Pinhão Manso são utilizados para a produção de biodiesel, a fim de avaliar e comparar a capacidade destes óleos como matéria-prima para a obtenção de biodiesel.

MATERIAL E MÉTODO

Inicialmente os óleos foram filtrados para remoção de impurezas presentes. A filtração dos óleos residuais de fritura coletados em estabelecimento comercial (restaurante), da cidade de Dourados foi realizada por meio de papel de filtro qualitativo, enquanto as sementes de Pinhão Manso foram submetidas a aquecimento, em equipamento dotado de agitação (Figura 1), e esmagadas em prensa hidráulica conforme a Figura 2.

Durante a filtração do óleo de Pinhão Manso utilizando papel de filtro qualitativo sob sistema à vácuo, houve formação de uma espessa camada de torta, reduzindo a eficiência da operação e aumentando o tempo de filtração. Assim, optou-se por seguir o processo de filtração à vácuo, utilizando tecido no lugar do papel de filtro qualitativo, como o apresentado na Figura 3.



Figura 1 – Equipamento utilizado para o aquecimento das sementes



Figura 2 – Prensa hidráulica



Figura 3 – Filtração do óleo de Pinhão Manso

Após a filtração, detritos da semente de Pinhão Manso ainda permaneceram no óleo. Para auxiliar a sedimentação dos resíduos e fornecer um óleo mais limpo, em alguns ensaios foi utilizado um polímero a base de SiO_2 e Al_2O_3 para remoção da massa vegetal fina oriunda das sementes e verificar se a utilização deste reagente influenciaria na qualidade da matéria-prima e do produto formado.

O óleo (residual de fritura e de Pinhão Manso) foi então aquecido durante 1 hora à 60°C em constante agitação. Durante o mesmo período de tempo a mistura de hidróxido de sódio e metanol foi submetida ao mesmo processo, porém em refluxo, evitando a perda do álcool. Em seguida, ao misturá-los iniciou-se a reação de transesterificação. A mistura reacional foi agitada e aquecida à 60°C durante 1 hora, seguindo o sistema representado na Figura 4. O mesmo procedimento foi realizado utilizando solução de metóxido de potássio, recentemente preparada, como catalisador.



Figura 4 – Equipamento utilizado para o processamento da reação de transesterificação

Após a reação, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação, com período de decantação de 24 horas, conforme a figura abaixo. A fase inferior foi recolhida e armazenada. Pela abertura da parte superior do funil foi transferido o volume de biodiesel para uma proveta, sendo anotado o volume obtido. Posteriormente, o biodiesel foi submetido aos procedimentos de lavagem.



Figura 5 – Separação de fases de ésteres metílicos de ácidos graxos do glicerol

As lavagens foram realizadas com solução aquosa de HCl a 0,5% v/v e com água destilada, ambas a 80°C. Em seguida, a fração de biodiesel foi recolhida e aquecida a 105°C para eliminação de água remanescente. Tais procedimentos podem ser observados conforme as figuras 6 e 7.



Figura 6 – Lavagem do biodiesel



Figura 7 – Secagem do biodiesel em chapa de aquecimento

Posteriormente, os biodieseis foram submetidos à análise dos índices de acidez, peróxido, saponificação, massa específica, umidade e matéria volátil seguindo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os Biodieseis 1 e 2 foram transesterificados utilizando metóxido de sódio (CH_3ONa) como catalisador, enquanto os Biodieseis 3 e 4 foram preparados com metóxido de potássio (CH_3OK). Para melhor compreensão, seguem na Tabela 1 os catalisadores e as matérias-primas utilizados no preparo dos biodieseis.

Tabela 1. Nomenclaturas utilizadas para os biodieseis produzidos.

	CH_3ONa	CH_3OK
Óleo de Pinhão Manso	Biodiesel 1	Biodiesel 3
Óleo residual de fritura	Biodiesel 2	Biodiesel 4

A avaliação dos catalisadores básicos utilizados na reação de transesterificação tem sido motivo para numerosos artigos científicos (KNOTHE, 2006). O emprego de determinado catalisador está vinculado ao tipo de matéria-prima. Segundo Ma e colaboradores (1998), a utilização de NaOH apresentou melhor desempenho como catalisador da transesterificação do sebo bovino. Knothe (2006) cita trabalhos recentes que optaram pela utilização de metóxido de potássio para a produção de biodiesel a

partir de óleos residuais de fritura, com rendimentos em ésteres de até 99%.

O principal critério para a qualidade do biodiesel é o atendimento a um padrão apropriado. A qualidade do biodiesel pode ser influenciada por vários fatores, incluindo a qualidade da matéria-prima, a composição em ácidos graxos do óleo ou gordura animal de origem, o processo de produção e processos posteriores a ele. As caracterizações físico-químicas foram realizadas de acordo com as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz e os resultados estão apresentados na tabela a seguir.

Tabela 2 – Caracterização físico-química dos biodieseis e matérias-primas e especificações previstas na legislação em vigor

PARÂMETROS ANALISADOS	Índice de Acidez (mg KOH/g amostra)	Índice de Peróxido (meq/1000g)	Índice de Saponificação (mg KOH/g amostra)	Massa Específica (kg/m³)	Umidade e Mat. Volátil (mg/kg)
Óleo Residual	2,88	263,66	194,07	1124,8	0,0718
Óleo de Pinhão Manso	4,80	18,30	190,02	1119,0	0,2404
Biodiesel 1	1,97	203,44	203,05	1046,7	1,8213
Biodiesel 2	1,21	203,85	200,49	1118,0	1,5104
Biodiesel 3	1,04	207,14	193,31	1064,9	1,6753
Biodiesel 4	0,95	270,80	177,91	1067,9	1,5962
Limites ANP¹	0,50	Anotar	-	850 a 900	200

¹ Resolução ANP 14/2012.

Os valores obtidos, para os produtos formados, ficaram acima do que prevê a legislação, exceto para a umidade e matéria volátil. Comparando-se os Biodieseis 1 e 3, provenientes da mesma matéria-prima, o biodiesel produzido com metóxido de potássio (Biodiesel 3) apresentou, de forma geral, valores mais próximos aos exigidos pela ANP, quando comparado ao Biodiesel 1, produzido com metóxido de sódio. Da mesma maneira, ao comparar os Biodieseis 2 e 4, produzidos a partir do óleo de fritura, o Biodiesel 4 apresentou resultados mais próximos aos desejados, em função da legislação, para os parâmetros analisados, utilizando o catalisador metóxido de potássio.

Os padrões de qualidade estabelecidos para biodieseis, como a ANP limita o teor de acidez em 0,50 mg KOH/g amostra, a ASTM (American Society for Testing and Materials) D6751 admite um teor máximo de 0,80 mg KOH/g, enquanto a Norma europeia EN 14213 admite assim como a ANP teor de acidez em 0,50 mg KOH/g.

Nota-se na Tabela 2 valores superiores aos estabelecidos pelas normativas, sendo que o Biodiesel 4 foi o produto que mais se aproximou dos padrões exigidos.

A acidez de um óleo não pode ser entendida como uma constante, pois ela se origina da hidrólise parcial dos triacilglicerídeos e, por este fato, está associada ao grau de degradação da matéria-prima (ALVES, 2010). Oliveira e colaboradores (2010) trazem em seu trabalho com Pinhão Manso um índice de acidez de 20,4 mg KOH/g amostra, valor bem acima dos resultados obtidos neste trabalho e outros trabalhos relatam valores para acidez do óleo bruto de Pinhão Manso de 0,62 mg KOH/g (ARAÚJO et al., 2011) e de 0,96 mg KOH/g (PINHÃO..., 2011), o que demonstra que os resultados podem ser muito variáveis dependendo das condições da matéria-prima, do tempo de extração e das condições de estocagem.

O biodiesel é susceptível a oxidação quando exposto ao ar e este processo em última análise, afeta a qualidade do combustível. As razões para a auto-oxidação do biodiesel estão relacionadas à presença de ligações duplas nas cadeias de várias substâncias graxas. Inicialmente, hidroperóxidos são formados durante a oxidação em cadeia. Entretanto, duplas ligações também podem ser orientadas a reações de polimerização que levam a produtos de maior massa molar e eventualmente a um aumento da viscosidade do combustível (KNOTHE et al., 2006). O período de armazenagem do óleo residual de fritura e do óleo de Pinhão Manso interfere em sua estabilidade oxidativa. Na rancificação oxidativa tem-se a auto-oxidação dos triacilgliceróis com ácidos graxos insaturados pelo oxigênio do meio atmosférico, formando hidroperóxidos e peróxidos. Esses, por sua vez, originam compostos voláteis, como aldeídos e cetonas (ALVES, 2010).

A ANP não estabelece um valor fixo para o índice de peróxido, o qual é um indicativo da oxidação do biodiesel, assim como para o índice de saponificação do biodiesel. Embora não seja mencionado um limite para este parâmetro na legislação, procura-se um baixo índice, pois é um indício da presença de ácidos graxos que não foram transesterificados, podendo transformar-se em sabão. Conforme a Tabela 2 percebe-se que o índice de saponificação do óleo de Pinhão Manso aproximou-se ao valor apresentado por Costa (2006) de 189,0 mg KOH/g amostra.

A massa específica desempenha um papel importante na atomização do combustível. Segundo a ANP, os valores restringem-se a faixa de 850 a 900 kg/m³, porém os resultados obtidos para os biodieseis produzidos estiveram acima do permitido. Algumas pesquisas relataram valores de massa específica ligeiramente acima

do permitido (910 Kg/m³), como a apresentada por Araujo e colaboradores (2011).

Todas as amostras foram preparadas com a mesma razão álcool:óleo (6:1) e seus volumes obtidos encontram-se na tabela abaixo:

Tabela 3 - Comparação volumétrica dos biodieseis produzidos

	Volume produzido (mL)	Volume pós-lavagem (mL)
Biodiesel 1	98,0	78,0
Biodiesel 2	95,0	92,0
Biodiesel 3	100,0	90,0
Biodiesel 4	110,0	90,0

Observa-se uma diminuição do volume de biodiesel, devido a possíveis perdas ocorridas durante a lavagem do mesmo. O Biodiesel 1 apresenta a maior perda de volume, devido a elevada formação de emulsão durante as lavagens (20,4%). Durante as lavagens dos biodieseis, verificou-se que os produtos produzidos com o catalisador CH₃ONa apresentaram maior disposição a formação de emulsões, se relacionados aos biodieseis produzidos com CH₃OK, apesar da grande perda também ocorrida com o Biodiesel 4 (18,2%).

A produção do biodiesel com o óleo tratado com o polímero foi realizada a fim de comparação para verificar se a introdução do produto químico interfere na qualidade da matéria-prima (óleo bruto) e do produto gerado (biodiesel). A mesma metodologia anteriormente descrita foi seguida, utilizando óleo de Pinhão Manso apenas filtrado e o óleo de Pinhão Manso após tratamento com o polímero e decantação, utilizando-se metóxido de potássio como catalisador. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Caracterização físico-química dos biodieseis e matérias-primas diferentemente tratadas

PARÂMETROS ANALISADOS	Índice de Acidez (mg KOH/g amostra)	Índice de Iodo (g Iodo/100g amostra)	Índice de Saponificação (mg KOH/g amostra)	Massa Específica (kg/m ³)	Umidade e Mat. Volátil (mg/kg)
Óleo de Pinhão Manso	6,25	19,44	190,35	1116,4	0,4839
Óleo de Pinhão	5,60	19,40	224,46	1174,0	0,4850

Manso tratado					
Biodiesel A*	2,50	20,47	214,91	1112,0	0,4366
Biodiesel B**	2,38	20,35	196,42	1089,2	0,1655
Limites ANP¹	0,50	Anotar	-	850 a 900	200

* Biodiesel A = produzido a partir do óleo de Pinhão Manso tratado com polímero; ** Biodiesel B = produzido a partir do óleo de Pinhão Manso filtrado; ¹ Resolução ANP 14/2012.

O emprego do polímero a base de SiO₂ e Al₂O₃ no óleo de Pinhão Manso não contribuiu diretamente com a qualidade do biodiesel gerado. De acordo com a Tabela 4 todos os parâmetros estudados elevaram-se. Apenas os índices de acidez e de iodo diminuíram para o óleo tratado. Portanto, este polímero mostra-se eficiente apenas para remoção de partículas do óleo, as quais podem interferir na qualidade do produto.

O uso do polímero elevou o valor da massa específica de 1089,2 para 1112,0 Kg/m³. Divakara et al (2009), apresenta valores de 916 Kg/m³ para o óleo de Pinhão Manso e 875 Kg/m³ para o biodiesel produzido. A massa específica do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular, quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também pode influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes.

Percebe-se pelos valores da tabela acima, que o uso do polímero elevou a massa específica do biodiesel, assim como o índice de umidade e saponificação. Logo este se mostra eficiente para remoção de resíduos da semente, porém a qualidade do produto torna-se inferior àquela do produto oriundo do óleo de Pinhão Manso apenas filtrado.

Portanto a utilização do óleo residual de fritura e do óleo de Pinhão Manso mostraram-se promissoras alternativas para a produção de biodiesel, porém novos ensaios em condições diferentes precisam ser realizados para se conseguir o produto dentro do padrão previsto pela legislação.

A utilização do óleo residual de fritura e do óleo de Pinhão Manso mostraram-se promissoras alternativas para a produção de biodiesel. Ambas apresentaram características físico-químicas semelhantes, sendo otimizadas ao utilizar metóxido de potássio como catalisador ao invés de metóxido de sódio. O uso de CH₃ONa reduz o rendimento dos biodieseis, pois é mais susceptível a gerar emulsões durante a lavagem, acarretando em perdas do volume do produto. Logo, as duas fontes analisadas nesta

pesquisa são eficientes para a produção do biocombustível.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A execução do projeto permitiu a análise da eficiência da metodologia aplicada, visto que todos os biodieseis foram transesterificados sem dificuldades. De acordo com a pesquisa, independentemente da matéria-prima, o metóxido de potássio é um catalisador de bom desempenho, com bom rendimento de produção e problemas como a saponificação minimizados. Comparando as matérias-primas utilizadas, o biodiesel produzido a partir do óleo residual de fritura apresentou menores índices de acidez, saponificação e umidade, enquanto os produtos oriundos do óleo de Pinhão Manso apresentaram teores menores de peróxido e massa específica. Buscando melhorias nas características do óleo de Pinhão Manso, o uso do polímero a base de SiO_2 e Al_2O_3 não contribuiu diretamente com a qualidade do biodiesel gerado, mostrando-se apenas eficiente para remoção de partículas do óleo, as quais podem interferir na qualidade do produto. A permanência de sedimentos provenientes das sementes, ou originadas da oxidação do combustível mediante a formação de compostos insolúveis pode alterar parâmetros de qualidade do biodiesel, como a massa específica.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pela bolsa concedida, ao Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - SENAI - Dourados – MS, pela cessão do equipamento e auxílio na extração mecânica do óleo de Pinhão Manso, e à Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa - Agropecuária Oeste, pelo fornecimento das sementes de Pinhão Manso utilizadas na pesquisa.

REFERÊNCIAS

ALVES, G. C. S. Utilização dos óleos de fritura para a produção de biodiesel. 2010. 62 f. Conclusão do Curso - Curso de Tecnologia Em Biocombustíveis, Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, Araçatuba, 2010.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP 14/2012. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%20-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$eq=\\$x=\\$nc=8430](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$eq=$x=$nc=8430)>; Acesso em 12 jul. 2014.

ARAÚJO, F. D. S.; MOURA, C. V. R.; CHAVES, M. H. Caracterização do Óleo e Biodiesel de Pinhão-Manso (*Jatropha curcas* L.). Teresina, 2011.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; RAMOS, L. P.; ZAGONEL, G. F. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Quim. Nova* no 23, p 531-537, 2006.

DIVAKARA, B. N.; UPADHYAYA, H. D.; WANI, S. P.; LAXMIPATHI GOWDA, C. L. Biology and genetic improvement of *Jatropha curcas* L.: A review. *Applied Energy*, v. 87, p. 732-742, 2009.

FREITAS, R. F. S.; CASTRO, C. A.; SILVA, J. C.; FILHO, G. D. M.; MARQUES, J. A.; TEIXEIRA, K. R.; TOLEDO, L. G.; PRADOS, L. M. Z. Contribuição ao estudo da extração do óleo do pinhão manso. In: Congresso brasileiro de mamona e Simpósio internacional de oleaginosas energética. João Pessoa, PB. Campina Grande: Embrapa Algodão, p. 1859 – 1865; 2010.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

KNOTHE, G. et al. Manual de biodiesel. Curitiba: Edgard Blücher, 2006.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. The effect of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. *Transactions of the ASAE*, v. 41, no. 5, p. 1261-1264, 1998.

OLIVEIRA, A. D. et al. Biodiesel do óleo de Pinhão Manso degomado por esterificação. In: Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, 4. Inclusão Social e Energia: Anais... Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010. p. 36 - 40.

PINHÃO Manso: Propriedades Físicas da *Jatropha curcas*. 2011. Disponível em: <<http://www.pinhaomanso.com.br/propiedades.html>>. Acesso em: 29 ago. 2014.

SALVADOR, A. A.; RIBAS, C.; MASO, L.; PALHAREZ, S.; Biodiesel: aspectos gerais e produção enzimática. Florianópolis: Departamento de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química, p 27, 2009.