



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

SÍNTESE DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURAS

Rafael Gomes Dias¹; Margarete Soares da Silva²; Keurison Figueredo Magalhães³; Eliane Ferreira de Souza⁴; Antonio Rogério Fiorucci¹; Alberto Adriano Cavalheiro⁵.

UEMS-PGRN, C. Postal 351, 79804-970 Dourados-MS, E-mail: margaret@uems.br.

¹ Aluno bolsista do PFRH-PB 210/UEMS. ² Professor Adjunto, Nível IV/UEMS-PGRN.

³ GOF/UFMS/CAPEs. ⁴ PGRN/UEMS/CNPq. ⁵ Produtividade em Pesquisa do CNPq /UEMS-PGRN.

RESUMO

O biodiesel é um combustível biodegradável que pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, sendo estes últimos os mais utilizados. No Brasil existe uma infinidade de espécies que produzem óleos que podem ser empregados no processo de produção, por outro lado, devido ao aumento da população consumidora, o reaproveitamento de resíduos gerados na indústria alimentícia para produção de biodiesel tornou-se uma possibilidade rentável, visto a grande necessidade de se buscar alternativas energéticas limpas como forma de contribuir para um desenvolvimento sustentável menos poluente do planeta. Dentre os métodos utilizados para a produção de biodiesel, o mais utilizado é a transesterificação de óleos de origem vegetal ou animal em meio alcalino homogêneo. Este trabalho consiste num estudo de viabilidade de produção de biodiesel a partir de óleo de soja utilizado em frituras. Para a síntese do biodiesel foram utilizadas duas amostras de óleo, em diferentes estágios de degradação. Uma amostra com índice de acidez 0,3 mg de KOH/g de amostra (amostra 1) e outra com índice de acidez 1,8 mg de KOH/g de amostra (amostra 2). O processo de transesterificação foi realizado por catálise homogênea, utilizando-se álcool metílico (metanol) e hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador. Os rendimentos das reações foram: 77% para a amostra 1 e 86% para a amostra 2. As amostras de óleo e de biodieseis produzidos foram caracterizadas por espectroscopia na Região do Infravermelho médio (FTIR) e não foram encontradas diferenças significativas entre os biodieseis produzidos pelas amostras de óleo.

Palavras-chave: Transesterificação, Catálise Homogênea, Óleo de soja.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a maior parte da energia consumida no mundo provém do carvão, do petróleo e do gás natural, sendo que essa energia provém da queima de combustíveis fósseis, os maiores responsáveis por desequilíbrios ambientais, como o “efeito estufa”. Um importante fator com relação ao uso de derivados de petróleo é a sua disponibilidade, já que houve significativo declínio das reservas mundiais e as principais jazidas que restam se localizam em regiões politicamente conturbadas, causando instabilidade no mercado (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008). Estudos evidenciam que em 41 anos as reservas mundiais de petróleo vão se extinguir e em 67 anos, as de gás natural (OKADA, 2008).

Tais fatores citados, aliados à preocupação com a exaustão das reservas naturais de petróleo, aumentam a necessidade de diversificação da matriz energética mundial (OKADA, 2008).

O biodiesel é sintetizado a partir de biomassa, um combustível com alto potencial para a substituição do diesel convencional, além de ser de fonte renovável. Estudos comprovaram que a substituição do diesel pelo biodiesel leva a uma drástica diminuição na liberação de poluentes, na ordem de 48% de monóxido de carbono, 67% de hidrocarbonetos não-queimados e 47% de material particulado (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008). Devido a esses benefícios, o mercado do biodiesel vem crescendo no mundo inteiro e sua contribuição com relação à redução dos níveis de poluição atmosférica é benéfica, principalmente nos grandes centros urbanos (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Para o setor econômico, a produção de biodiesel contribui com a regulação do mercado de óleos vegetais, a geração de empregos, a fixação do homem no campo, a movimentação de economias locais e regionais, a não evasão de recursos por importação de combustível, etc. A sua utilização se tornou uma prática comum e sua importância está ganhando reconhecimento tanto no setor ambiental quanto no setor econômico (MA e HANNA, 1999; SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Em 2002, o Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT lançou o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel – PROBIODIESEL, com o objetivo de desenvolver, homologar as especificações do biodiesel, atestar sua viabilidade econômica, social e ambiental a partir de testes de laboratório e de campo (OKADA, 2008). A partir de 2003, o Ministério de Minas e Energia – MME criou o Programa Combustível Verde-Biodiesel, estabelecendo como meta a produção de 1,5 milhões de toneladas de biodiesel,

destinado ao mercado interno e à exportação, tendo como objetivo principal a diversificação da bolsa de combustíveis, diminuindo a importação de diesel de petróleo e ainda criando empregos e aumentando a renda no campo (PEREIRA, 2007).

Atualmente, foi aprovado pelo Senado Federal no Projeto de Lei de Conversão 14/2014 (PLV), decorrente da Medida Provisória 647/2014, um aumento do percentual de biodiesel no diesel convencional de 5% para 6% em julho, e de 6% para 7% em novembro de 2014 (SENADO FEDERAL, 2005).

O biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (DIB, 2010). A grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional possibilita sua utilização na maior parte da frota de veículos a diesel já existentes, sem necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento de novos motores (CHRISTOFF, 2006).

No Brasil existe uma grande quantidade de plantas oleaginosas que podem ser utilizadas, tais como: soja, mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, dentre outras. Tais oleaginosas são usadas geralmente com fins alimentícios e em alguns casos o uso do óleo é temporário, como o óleo de soja utilizado em frituras, que é descartado após o seu uso (CHRISTOFF, 2006). Além das plantas oleaginosas, destacam-se também as gorduras animais de abatedouros de aves e atividades frigoríficas sendo que o reaproveitamento desses resíduos pode aumentar a produção de biodiesel, além de contribuir com a preservação ambiental (COSTA NETO et al., 2000).

Nos estabelecimentos que comercializam alimentos fritos o tempo de utilização do óleo varia, principalmente pela falta de legislação sobre o tempo de troca do óleo usado, sendo assim o mesmo apresenta-se em diferentes estágios de degradação físico-química (CHRISTOFF, 2006; COSTA NETO et al., 2000). O resíduo do óleo de cozinha gerado diariamente nos lares, indústrias e estabelecimentos comerciais, normalmente, é despejado diretamente nas pias e vasos sanitários, indo parar nos sistemas de esgoto causando danos, como o entupimento dos canos e o encarecimento nos processos de tratamento de esgoto, além de acarretar poluição do meio aquático (JUNIOR et al., 2009).

Assim, a reutilização do óleo de fritura pode ser de grande importância econômica e ecológica, pois promove a transformação de uma matriz energética descartável em outra que será reutilizada. Existem três principais vantagens decorrentes da utilização de óleos residuais de frituras para a produção de biodiesel:

A primeira é de cunho tecnológico, pois dispensa o processo de extração do óleo; a segunda é de cunho econômico, onde o custo da matéria-prima, por se tratar de um resíduo,

Tanto na reação de esterificação quanto de transesterificação, os alcoóis normalmente utilizados são o metanol e o etanol, por terem volume molecular menor, o que facilita a reação de síntese do biodiesel (SOLOMONS; FRYHLE, 2001).

Industrialmente, grande parte do biodiesel é produzido por catálise alcalina em meio homogêneo. Para que este processo seja tecnicamente viável, o óleo deve conter baixo teor de ácidos graxos livres, evitando o processo de alcoolize, e baixo teor de umidade, para evitar a hidrólise do alcóxido. Além disso, a presença de água pode induzir a hidrólise dos monoésteres produzidos, aumentando assim a possibilidade da formação de emulsões como sabão, diminuindo o rendimento do processo (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

O presente trabalho teve como objetivos, o estudo da possibilidade de reaproveitamento de óleo residual de fritura (ORF) para a produção de biodiesel, e estudar se há diferença nos produtos finais quando estes são sintetizados a partir de ORF com diferentes níveis de degradação físico-química.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coleta e tratamento das amostras de óleo

As amostras de óleo residual foram coletadas em lanchonetes e restaurantes, na cidade de Dourados/MS, depois de coletadas, as amostras foram aquecidas a 100°C e filtradas a vácuo (DIB, 2010). Após a filtração foi determinado o índice de acidez e também o índice de saponificação, de acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz, 2008. Para a certificação da inexistência de água, às amostras de óleo adicionou-se sulfato de sódio (Na_2SO_4) previamente seco em estufa por 1 hora a 105 °C. Nesse processo, a mistura óleo/sulfato permaneceu sob agitação mecânica por 5 minutos, e logo após realizou-se uma filtração para que todo o sal de sódio fosse retirado do meio (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011; ATADASHI et al., 2012).

Foram realizadas também análises de FTIR-ATR nas amostras de óleo.

2.2 Síntese das amostras de biodiesel

Foram preparadas amostras de biodiesel com dois tipos de óleo: um menos degradado (amostra 1), e outro mais degradado (amostra 2). Somente as amostras de numero 2 foram previamente esterificadas.

As amostras de óleo foram esterificadas por catálise ácida. Para a esterificação utilizou-se 200 mL de óleo a 65°C. Adicionou-se ao mesmo uma mistura de 0,12 mL de ácido sulfúrico concentração 95% (H₂SO₄) com 14 mL de metanol (99,9%), mantendo sob aquecimento e agitação constante por 1 hora (SILVA; NETO, 2013). Posteriormente, a amostra permaneceu em decantação por 12 horas (DIB, 2010). A seguir, o óleo esterificado foi submetido à transesterificação.

Para a transesterificação as amostras em agitação adicionou-se uma mistura contendo 0,5 gramas de hidróxido de sódio (NaOH) e 46 mL de metanol (99,9%), em temperatura de 60°C, por uma hora, logo após as amostras foram rota-evaporadas por uma 1 hora e transferidas para um funil de decantação, permanecendo 12 horas (DIB, 2010), retirou-se a fase mais densa do funil de decantação e em seguida, lavou-se o biodiesel com uma mistura de ácido fosfórico a 5% e esperou-se o período de decantação. Realizaram-se mais 6 lavagens até a retirada dos resíduos de álcool, catalisador e eventuais moléculas saponificadas, para tanto adicionou-se 50 mL de água destilada a 80 °C, a mistura ficou sob agitação durante 10 minutos seguido de decantação para separação das fases. Após o processo de lavagem, foi realizada a secagem do biodiesel com sulfato de sódio (Na₂SO₄) (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011)

Transesterificou-se a amostra 1, menos degradada, segundo procedimento acima, utilizando 0,4 gramas de NaOH.

Após a produção dos biodieseis calculou-se o rendimento de ambas as amostras. O rendimento do biodiesel produzido pela amostra 1 foi de 77% e do biodiesel produzido pela amostra 2 esterificada foi de 86%.

2.3. Caracterização das amostras de biodiesel

Para a caracterização das amostras de biodiesel foram realizadas medidas espectroscópicas na região do infravermelho médio por transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR). Tais análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica do CInAM/UEMS/Dourados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição do ORF coletado é uma mistura de óleos vegetais e gorduras animais, as amostras foram aquecidas e filtradas para a remoção das partículas sólidas.

Foram medidos os índices de acidez e saponificação das amostras para determinação do estado de conservação do óleo, avaliando a necessidade de uma possível esterificação, na tabela 1 observam-se os valores de índice de acidez e de saponificação das amostras de óleo utilizadas na produção do biodiesel. O óleo referente à amostra 2, possuía coloração bem mais escura quando comparado a amostra 1, devido ao seu grau de degradação (utilização).

Tabela 1: Índice de acidez e de saponificação das amostras de óleo utilizadas na síntese do biodiesel

Amostras	Índice de acidez (mg KOH/g amostra)	Índice de saponificação (mg KOH/g amostra)
Óleo: amostra 1	0,3	176
Óleo: amostra 2	1,8	183
Óleo: amostra 2 esterificado	1,0	173

Os valores apresentados na tabela 1 indicam que há diferença entre as matérias-primas utilizadas. A amostra 2 possui valores de índice de acidez e saponificação maiores que a amostra 1, constatando que a amostra 2 possui um grau de degradação maior quando comparada a amostra 1, sendo que o mesmo é sinônimo de uma maior quantidade de ácidos graxos no meio, responsáveis pela reação de saponificação, indesejada na síntese de biodiesel (UZUN et al., 2012).

Devido a grande quantidade de ácidos graxos livres na amostra 2, tornou-se necessária uma esterificação prévia, antes da reação de transesterificação, com o objetivo de redução dos índices de acidez e saponificação, permitindo a produção do biodiesel.

As amostras de óleo foram submetidas à análise de FTIR-ATR, os gráficos estão apresentados Figura 3. Pelas bandas de absorção não é possível visualizar diferenças qualitativas entre as duas amostras, pois elas se sobrepõem nas mesmas regiões espectrais.

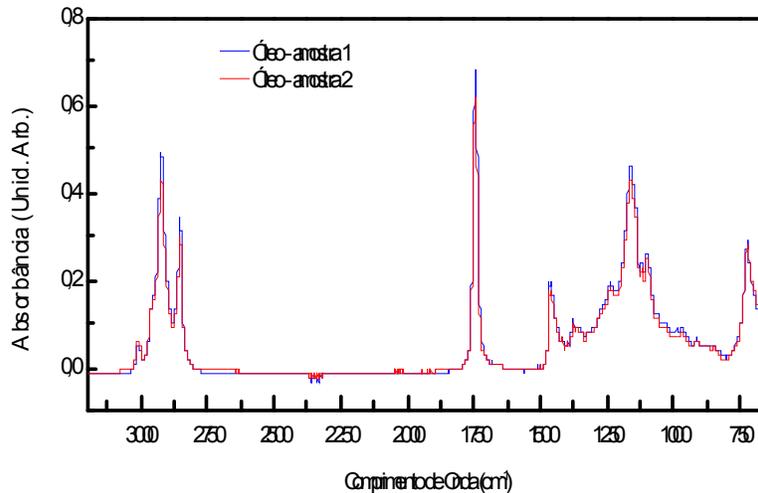


Figura 3 - FTIR-ATR das amostras de óleo utilizadas na síntese do biodiesel

Na Tabela 2 estão alguns grupos químicos característicos dos compostos orgânicos presentes nos óleos, que foram identificados no espectro da Figura 3:

Tabela 2: Principais bandas de absorção encontradas no espectro de infravermelho das amostras de óleo.

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Identificação
1160 cm ⁻¹	Característico do grupo funcional dos ésteres, C-O-C
1743 cm ⁻¹	Referente ao estiramento axial da carbonila do éster (C=O).
2920 cm ⁻¹	Característica dos grupos (CH ₂) _n das cadeias carbônicas
3005, 1466 e 722 cm ⁻¹	São vibrações características das ligações H-C.

(ANJOS, 2014)

Os espectros dos ORF (Figura 3), apresentam bandas de absorção nas regiões de 3005, 1466 e 722 cm⁻¹, características do grupo H-C, representando as ligações dos hidrocarbonetos presentes nos radicais carbônicos da molécula de triglicerídeo, a região 2920 cm⁻¹ é característica de moléculas que possuem radicais carbônicos extensos, ou seja, moléculas que contêm vários grupos (CH₂)_n, o pico em 1743 cm⁻¹ é devido a carbonila do grupo éster ligado ao radical glicerol na molécula de triglicerídeo, o grupo funcional dos ésteres, C-O-C, é encontrado em 1160 cm⁻¹.

As amostras de biodieseis produzidos pelos dois tipos de óleos também foram submetidas à análise de FTIR-ATR (Figura 4).

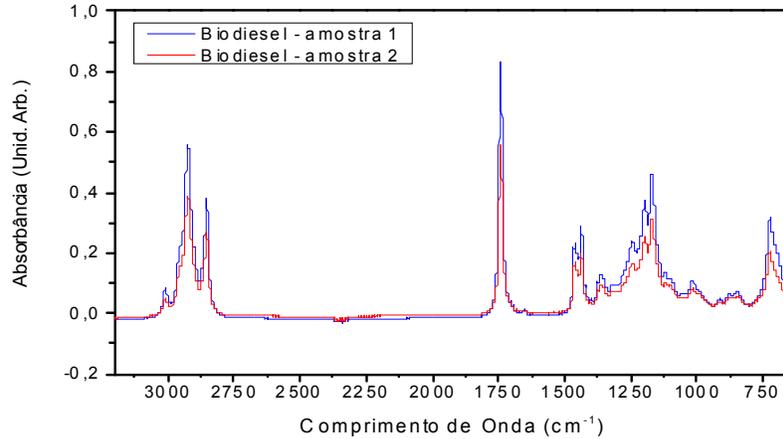


Figura 4: FTIR-ATR das amostras de biodieseis.

Tabela 3: Principais bandas de absorção encontradas no espectro de infravermelho das amostras de biodieseis

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Caracterização
1000 – 900 cm ⁻¹	Referentes a deformação angular da ligação C-H de oleofinas.
1017 cm ⁻¹	Estiramento da cadeia metílica C-O-C.
1245 - 1161 cm ⁻¹	Estiramento de um radical carbônico de cadeia longa.
1436 cm ⁻¹	Proveniente da banda do radical metila.
1741 cm ⁻¹	Referente a carbonila do éster (C=O).

(RUSCHEL et al., 2014; VENTURA DA SILVA et al., 2014)

O pico na região de 1741 cm⁻¹ é característico ao estiramento axial da ligação da carbonila de éster alifático, tal ligação está situada no grupo éster do biodiesel, a banda localizada em 1436 cm⁻¹ é indicativa da rota de síntese usada na produção do biodiesel, nesse caso foi utilizado o metanol (CH₃OH), a banda observada é proveniente da interação do radical metil (H₃C-). Os picos da região entre 1245 – 1161 cm⁻¹ são característicos dos compostos carbônicos de cadeias longas, sendo os ácidos graxos livres os responsáveis por tal comportamento. O pico na região de 1017 cm⁻¹ corresponde a interação entre o radical metil com o oxigênio do grupo éster (C-O-C). Os picos encontrados entre 1000 – 900 cm⁻¹ são referentes a deformação angular simétrica fora do plano de ligação C-H de oleofinas, cadeias carbônicas apolares extensas.

É observada uma deslocalização da banda da carbonila do biodiesel quando comparado com a mesma banda do óleo, no óleo a banda da carbonila ocorre em 1743 cm⁻¹ e no éster ela ocorre em 1741 cm⁻¹, o pico encontrado em 1436 cm⁻¹ também é

característico da reação de conversão, pois surge no biodiesel e não existe no espectro do óleo. Tais bandas mostram que as reações de esterificação e de transesterificação foram eficientes, transformando o ORF em biodiesel.

Identificou-se uma discrepância de intensidade de absorbância entre os espectros (Figura 4), tal diferença foi corrigida através de uma normalização de dados entre valores de 0 a 1, possibilitando a comparação dos resultados forma proporcional, apresentada na Figura 5:

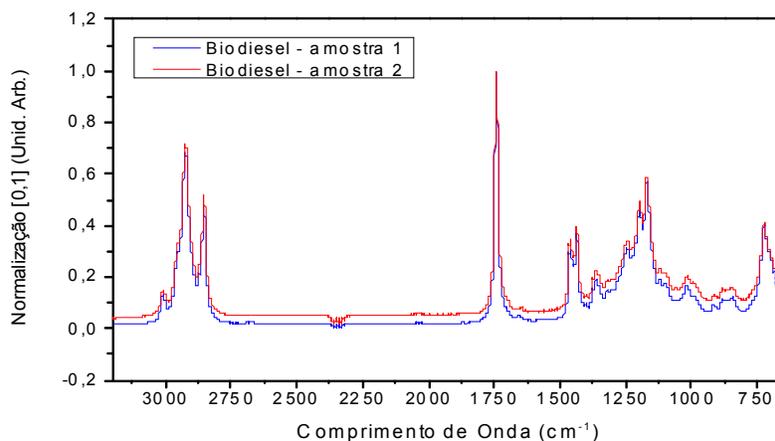


Figura 5: Normalização dos espectros de FTIR-ATR, dos biodieséis.

Com o espectro normalizado é possível observar que as bandas de absorção se sobrepõem, ou seja, possuem a mesma intensidade e região no espectro, permitindo uma análise comparativa sem interferência de metodologia.

Com base no que foi discutido pode-se concluir que foi possível a síntese dos biodieséis, com as diferentes matérias-primas utilizadas, diferenças significativas não foram encontradas quando se analisou os gráficos de FTIR-ATR das amostras de biodieséis. A análise de FTIR-ATR não foi sensível ao estado de degradação da amostra e outras medidas como a cromatografia devem ser realizadas para se ter uma análise sensível a essa variação na composição das matérias-primas.

4. AGRADECIMENTOS

Programa de Formação de Recursos Humanos da Petrobrás (PFRH – PB – 210) e Programa de Pós Graduação em Recursos Naturais – PGRN/UEMS.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANJOS, A. R. DOS. **Produção de biodiesel etílico através de reação de transesterificação com caracterização por espectroscopia no infravermelho.** Monografia de Bacharel em Engenharia de Energia—Brasília-DF: Universidade Estadual de Brasília, 2014.
- ATADASHI, I. M. et al. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3456–3470, jun. 2012.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, n. 2, p. 437–443, fev. 2011.
- CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense.** Dissertação de Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia—Curitiba-PR: Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, 2006.
- CORDEIRO, C. et al. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 11-12, p. 2140–2143, 30 jun. 2008.
- COSTA NETO, P. R. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531–537, ago. 2000.
- DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado E realização de testes comparativos com outros tipos de Biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica—Ilha Solteira-SP: Universidade Estadual Paulista, fev. 2010.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. DA S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19–23, fev. 2005.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** 4. ed. São Paulo-SP: Núcleo de Informação e Tecnologia - NIT /IAL, 2008. v. 1
- JUNIOR, O. S. R. P. et al. **Reciclagem do óleo de cozinha usado: uma contribuição para aumentar a produtividade do processo** Key elements for a sustainable world: energy, water and climate change. **Anais...** In: INTERNACIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION. São Paulo-SP: maio 2009
- OKADA, S. I. **Análise dos pontos críticos de sucesso na cadeia produtiva do biodiesel no Centro-Oeste brasileiro: um subsídio à gestão estratégica.** Dissertação de Mestrado em Agronegócios—Goiânia-GO: Universidade Federal de Goiás, abr. 2008.

- OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. DOS. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova na Escola**, v. 28, p. 3–8, maio 2008.
- PEREIRA, F. E. DE A. **Biodiesel produzido a partir do óleo de sementes de Mabea fistulifera Mart.** Dissertação de Magister Scientiae em Agroquímica—Viçosa-MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007.
- RUSCHEL, C. F. C. et al. Exploratory analysis applied to attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR-FTIR) of biodiesel/diesel blends. **Química Nova**, 2014.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, maio 1998.
- SILVA, T. A. R. DA; NETO, W. B. Estudo da redução da acidez do óleo residual para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial fracionado. **Rev. Virtual Quim.**, v. 5, n. 5, p. 828–839, jun. 2013.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica 1**. 7. ed. Rio de Janeiro-RJ: LTC, 2001. v. 1
- UZUN, B. B. et al. Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. **Energy**, v. 44, n. 1, p. 347–351, ago. 2012.
- VENTURA DA SILVA, M. et al. Identification of adulterant and alcohol route in biodiesel using mid-infrared absorption spectroscopy. **Independent Journal of Management & Production**, v. 5, n. 1, 1 jan. 2014.