

TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA E ETÍLICA DO ÓLEO DE FRITURA PARA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Andrew Diego Medeiros Macedo ¹

Fernanda Raquel Dantas ²

José Carlos Oliveira Santos ³

INTRODUÇÃO

A rápida diminuição das reservas de combustíveis fósseis, a extração, o transporte e os processos industriais de transformação do petróleo são responsáveis por diversos danos ambientais como derramamentos, geração de resíduos e efluentes tóxicos de difícil degradabilidade, contaminação dos lençóis freáticos, acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera intensificando o efeito estufa (EREDA, 2004; SANTOS et al., 2019).

O descarte de grande quantidade do óleo de cozinha continua sendo feito de maneira inadequada, causando sérios problemas ambientais, como contaminação da água, aumento dos gastos com tratamento de esgoto, etc. Uma forma de evitar este fato é a conscientização da população e o incentivo à prática da reciclagem. O óleo residual, seja ele proveniente de restaurantes, indústrias ou residências, pode ser utilizado na fabricação de sabão, biodiesel e outros produtos biodegradáveis. Além de alto poder calorífico, os óleos vegetais apresentam qualidades que os diferenciam como combustíveis sustentáveis: a ausência de enxofre na sua composição química; sua produção industrial não gera substâncias danosas ao meio ambiente e, ainda, o fato de serem elaborados a partir de culturas vegetais que consomem o dióxido de carbono da atmosfera durante a fotossíntese. Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta dos óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos mostram que a sua combustão direta conduz à carbonização de peças, resistência à ejeção nos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do lubrificante, entre outros problemas. Pesquisas têm mostrado que uma das alternativas para melhorar as características

¹ Graduando do Curso de Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, andrewfaustinocuite@gmail.com;

² Graduanda do Curso de Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, fernandaraquel61@gmail.com;

³ Professor orientador: Doutor em Química, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, zecarlosufcg@gmail.com.

de uso dos óleos vegetais nos motores é a modificação promovida por reações químicas, como a transesterificação (RINALDI et al., 2007; LATHI; MATTIASSON, 2007).

O biodiesel (mistura de ésteres) é um combustível de queima limpa que pode ser obtido a partir de fontes renováveis e utilizado em veículos a diesel. As características físicas do biodiesel são indistinguíveis do diesel de petróleo, portanto, atualmente é considerado o melhor combustível alternativo.

A qualidade do biodiesel é muito importante para comercializar e obter aceitação para comercialização. Vários métodos analíticos existentes que devem avaliar as características de qualidade do biodiesel são categorizados principalmente em métodos cromatográficos e espectroscópicos. Técnicas analíticas apropriadas podem ser adotadas para medir as impurezas preciosamente, mesmo em concentrações mais baixas (VINOOTH, 2020). O objetivo deste trabalho consiste em obter biocombustíveis a partir do óleo residual por meio de reações de transesterificação metílica e etílica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

O óleo residual de fritura que foi utilizado durante o procedimento foi adquirido em um restaurante universitário situado no Campus Cuité da Universidade Federal de Campina Grande. As amostras foram coletadas, purificadas e submetidas a processos de transesterificação. O processo de purificação do óleo residual foi feito da seguinte forma:

- a) Decantação por 30 dias após processo de coleta;
- b) Aquecimento do óleo residual de fritura à, aproximadamente 40°C, para tornar a amostra pastosa totalmente líquida, facilitando dessa forma a segunda etapa;
- c) O resíduo foi filtrado em papel de filtro qualitativo para a remoção dos sedimentos pesados e de sólidos em suspensão usando um sistema de vácuo (bomba de vácuo).

Procedimento de Extração

Para obtenção dos ésteres metílico e etílico, inicialmente foi feito um cálculo da massa molar do óleo de soja residual a partir do índice de saponificação. Com o conhecimento dessa massa, foram calculadas as quantidades de álcool (metanol e etanol) e de catalisador (KOH) necessárias para a realização da reação. A reação de transesterificação foi realizada adotando-se uma razão molar óleo/álcool (metanol e etanol) igual a 1:6 e 0,7% de catalisador

(óleo/catalisador) (PELANDA, 2009), mantendo-se a temperatura em aproximadamente 45°C porque temperaturas superiores poderiam acelerar a saponificação dos glicerídeos pelo catalisador alcalino antes da completa alcoólise (FERRARI et al., 2005) durante 1 h.

Após a reação de transesterificação, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação permitindo a separação das fases: superior contendo o éster metílico (ou etílico) e inferior composta de glicerol, sabões, excesso de base e álcool. Após o tempo de espera, a fase inferior foi retirada e armazenada num recipiente próprio. Em seguida, foram feitas três lavagens com água destilada (retirar da fase dos ésteres resíduos de glicerol e sabões) e duas lavagens com solução de HCl 0,01M (neutralizar os ésteres).

Caracterização Físico-Química

O óleo residual foi caracterizado mediante índice de acidez (AOCS Cd3d-63), índice de iodo (AOCS Cd 1-25), índice de saponificação (AOCS Cd 3b-76), teor de sabão (AOCS Cc 17-95), índice de peróxido, densidade relativa, teor de cinzas, teor de umidade e voláteis (AOCS Da-2a-48), viscosidade dinâmica. Os procedimentos adotados para caracterizar os ésteres metílico e etílico obtidos após a transesterificação serão os mesmos utilizados para caracterizar o óleo residual (WU et al., 2000).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de óleo de fritura residual de soja oriundas do Restaurante Universitário do CES/UFCEG apresentaram partículas dispersas que após o período de decantação e o processo de filtração foram suprimidas. A caracterização físico-química do óleo residual com impurezas e do óleo residual filtrado está representada na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos da matéria-prima.

Parâmetros	Óleo Residual com impurezas	Óleo Residual Filtrado
Aspecto	Amarelado com particulados	Amarelado límpido
Umidade e Voláteis (%)	0,20	0,09
Cinzas (%)	0,58	0,05
Densidade (g/cm ³)	0,9215	0,9156
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,416	0,420
Índice de iodo (mg I ₂ /g óleo)	145	154
Teor de sabão (ppm de oleato de sódio)	0,44	0,15
Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)	185,0	181,5
Índice de peróxido (meq/Kg)	0,01	0,05
Massa molar aproximada (g/mol)	910	927
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	27,8	27,3

Fonte: Dados da Pesquisa, 2020.

O índice de acidez é a principal característica que permite verificar o estado de conservação do óleo, relacionada com a pureza, natureza, qualidade, tipo de processamento e condições de conservação. A partir dos dados da Tabela 1 é possível verificar que os óleos residual e filtrado apresentaram elevados índices de acidez, superiores ao limite estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Esses elevados índices de acidez são decorrentes da degradação térmica e oxidativa do óleo devido a temperatura que o óleo foi submetido no processo de fritura (CASTRO et al., 2018). As amostras filtrada e não filtrada apresentaram densidades próximas ao óleo de soja comercial, fazendo-nos deduzir que não existem quantidades significativas de água ou impurezas que alterem a densidade da matéria-prima (ALMEIDA et al., 2011). Para os óleos, tanto os filtrados como os não filtrados, o índice de iodo encontrado neste trabalho confere com a faixa de índice de iodo encontrado por Moraes (2017), 10-18 g I₂/100g. O índice de iodo permite avaliar o grau de instauração dos óleos. A elevada viscosidade cinemática das amostras de óleo indica que as moléculas de triglicerídeos presentes nos óleos dificultam o processo de fluidez. Desta forma, a reação de transesterificação foi realizada com a finalidade de retirar a molécula de glicerol do triglicerídeo e reduzir consequentemente a viscosidade do óleo melhorando sua fluidez.

A reação de transesterificação usando o óleo residual filtrado proporcionou a obtenção da mistura de ésteres metílicos e etílicos (biodiesel). O rendimento na produção do éster metílico foi de 98% e no éster etílico de 96%, valores bem satisfatórios devido a utilização de álcoois bastante reativos, indicando a eficiência do processo. É importante ressaltar que existem alguns fatores que ajudam no rendimento de uma reação, como o uso de catalisador e a eficiência na separação de fases (CANDEIA, 2008). Os ésteres metílico e etílico (biodiesel) foram caracterizados de acordo com suas propriedades físico-químicas listadas na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros físico-químicos dos ésteres de óleo residual.

Parâmetros	Ésteres Etílicos	Ésteres Metílicos
Aspecto	Amarelo límpido	Amarelo límpido
Umidade e Voláteis (%)	0,288	0,015
Cinzas (%)	0,21	0,02
Densidade (g/cm ³)	0,907	0,900
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,335	0,200
Índice de iodo (g I ₂ /100g óleo)	20,83	25,0
Teor de sabão (ppm de oleato de sódio)	1,78	0,22
Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	214	203
Índice de Peróxido (meq/Kg)	0,038	0,041
Massa molar aproximada (g/mol)	1052	998
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	6,7	5,9

Fonte: Dados da Pesquisa, 2020.

Diferentemente do óleo residual, o éster metílico derivado desse óleo, apresentou índice de acidez abaixo do limite estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), 0,5, indicando um bom estado de conservação desse biodiesel. A densidade relativa encontrada para o éster metílico de óleo residual indica que ela está dentro do limite estabelecido pela ANP para o diesel. Essa propriedade fluidodinâmica, em elevados valores, pode levar a formação de fumaça negra e emissão de material particulado (DIB, 2010).

O índice de iodo indica o teor de insaturação do combustível, ele nos mostra a tendência que um combustível tem de se oxidar e favorecer a ocorrência de polimerização formação de depósitos de resíduos em motores a diesel. (LANG et al, 2001; WAGNER et al, 2001). Como o valor encontrado de índice de iodo não ultrapassou o limite proposto pela ANP, fica mais improvável que o biodiesel aqui gerado, ocorra polimerização facilmente e que ocorra formação de depósitos de goma quando aplicados em motores a diesel. Os índices de saponificação são extremamente importantes, pois nos fornecem informações sobre impurezas existentes no biodiesel. Para o biodiesel, o índice de saponificação foi maior do que o resultado encontrado para o óleo residual, nos mostrando que as impurezas insaponáveis foram reduzidas no processo de transesterificação. O teor de umidade também é um parâmetro muito importante para definir a qualidade do biodiesel. A presença de água no biodiesel pode levar a uma reação de hidrólise, produzindo ácidos graxos livres trazendo consequentemente prejuízos para o motor. O teor de umidade obtido foi bem baixo com relação ao estabelecido pela ANP, trazendo mais um ponto positivo na utilização de biodiesel. A análise da viscosidade cinemática dos ésteres de óleo residual permite concluir que a reação de transesterificação foi eficiente para reduzir a viscosidade do óleo original.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reação de transesterificação usando o óleo residual filtrado com metanol e etanol na presença de hidróxido de potássio proporcionou a obtenção da mistura de ésteres metílicos e etílicos (biodiesel). O rendimento na produção do éster metílico foi de 98% e no éster etílico de 96%, valores bem satisfatórios devido a utilização de álcoois bastante reativos, indicando a eficiência do processo.

Palavras-chave: Biocombustível; Óleo Residual; Meio Ambiente; Sustentabilidade.

REFERÊNCIAS

- CARVALHO, H. M.; RIBEIRO, A. B. Biodiesel: Vantagens e desvantagens numa comparação com o diesel convencional. *Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense*, v. 2, n. 1, p. 49-53, 2012.
- EREDA, T. Epoxidação de óleos vegetais, visando a obtenção de lubrificantes industriais. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2004.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. *Química Nova*, v.28, n.1, p.19-23, 2005.
- LATHI, P. S; MATTIASSON, B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. *Applied Catalysis B: Environmental Science*, v.69, n.5, p.207-212, 2007.
- PELANDA, F. M. Obtenção e caracterização de lubrificantes a partir de óleo de fritura e óleo de soja refinado. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Tecnologia em Química Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- RAMOS, L.P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual Química*, v.9, n.1, p.317-369, 2017.
- RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de éster metílico: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova*, v.30, n.5, p.1374-1380, 2007.
- SALIMON, J.; SALIH, N.; ABDULLAH, B. M. Improvement of Physicochemical Characteristics of Monoepoxide Linoleic Acid Ring Opening for Biolubricant Base Oil. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, v. 201, p.1-8, 2011.
- SANTOS, J. C. O.; ALMEIDA, R. A.; CARVALHO, M. W. N. C.; LIMA, A. E. A.; SOUZA, A. G. Recycling of lubricating oils used in gasoline/alcohol engines. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 18, n. 137, p. 1463-1470, 2019.
- VINOTH, K. R. *Analytical Methods in Biodiesel Production*. In: Praveen Kumar R., Bharathiraja B., Kataki R., Moholkar V. (eds) Biomass Valorization to Bioenergy. Energy, Environment, and Sustainability. Springer: Singapore, 2020.
- WU, X.; ZHANG, X.; YANG, S.; CHEN, H.; WANG, D. The study of epoxidized rapeseed oil used as a potential biodegradable lubricant. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 77, n. 5, p. 561-563, 2000.